Inhalt.

H. Freundlich und *Alf Bjerrum*, Über die Kinetik der durch Kolloide katalysierten Oxydation des Phenylthioharnstoffs. (Mit 3 Figuren im Text) 1

Heinrich Goldschmidt, Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. II. 46

Emil Baur und *R. Orthner*, Über die Dynamik der Kohlensäurespaltung von organischen Verbindungen. (Mit 9 Figuren im Text) 75

Gerhard C. Schmidt und *Bernhard Hasslacher*, Über Adsorption. (Fünfte Abhandlung.) (Mit 4 Figuren im Text) 103

A. Imhof, Über eine mathematische Beziehung zwischen Verflüssigungstemperaturen und Absorptionskoeffizienten der Gase. (Mit 1 Figur im Text) 124

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG

Friedrich Dannemann

Die Naturwissenschaften

in ihrer Entwicklung und in ihrem Zusammenhange

In vier Bänden gr. 8.

Erster Band: Von den Anfängen bis zum Wiederaufblühen der Wissenschaften. Mit 50 Abbildungen im Text und mit einem Bildnis von Aristoteles. Geh. M 9.—, in Leinen geb. M 10.—.

Zweiter Band: Vom Galilei bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts. Mit 116 Abbildungen im Text und einem Bildnis von Galilei. Geheftet M 10.—, in Leinen gebunden M 11.—.

Dritter Band: Das Emporblühen der modernen Naturwissenschaften bis zur Entdeckung des Energieprinzips. Mit 60 Abbildungen im Text und einem Bildnis von Liebig. Geheftet M 9.—, in Leinen gebunden M 10.—.

Vierter Band: Das Emporblühen der modernen Naturwissenschaften seit der Entdeckung des Energieprinzips. Mit 70 Abbildungen im Text und einem Bildnis von Helmholtz. Geheftet M 13.—, in Leinen gebunden M 14.—.

Die Entwicklung der Naturwissenschaften. (Zweite, neubearbeitete Auflage von Bd. II des „Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften".) Mit 87 Abbildungen, größtenteils in Wiedergabe nach den Originalwerken, einem Bildnis von Galilei u. einer Spektraltafel. 8. Geh. M 8.—, in Leinen geb. M 9.—.

Aus der Werkstatt grosser Forscher. (Dritte Auflage von Bd. I des „Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften".) Mit 52 Abbildungen im Text, größtenteils in Wiedergabe nach den Originalwerken, und einer Spektraltafel. 8. Geheftet M 6.—, in Leinen gebunden M 7.—.

Über die Kinetik der durch Kohle beschleunigten Oxydation des Phenylthioharnstoffs.

Von

H. Freundlich und Alf Bjercke.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 15.)

Reaktionen, die sich an der Grenzfläche eines festen Stoffs und eines Gases abspielen und bei denen die Adsorption eine wichtige Rolle spielt, sind schon in grösserer Zahl untersucht worden; es braucht bloss an den Zerfall des SbH_3 an festem Antimon [Bodenstein und Stock[1])] erinnert zu werden, oder an die Bildung des SO_3 aus SO_2 und O_2 mit Pt als Katalysator [Bodenstein und Fink[2])]. Viel weniger bekannt sind entsprechende Fälle in Lösung. Wohl hat man mehrfach bei den katalytischen Zersetzungen des H_2O_2 durch feste Stoffe oder Sole solche Adsorptionen in Rechnung gezogen[3]). Aber ein Beispiel, in dem etwa die Adsorption der in Betracht kommenden Stoffe unmittelbar nachgewiesen wurde, erschien erst, als die vorliegende Untersuchung schon sehr weit gediehen war; es ist die Arbeit von O. Warburg[4]) über die Oxydation der Oxalsäure durch Sauerstoff an Blutkohle zu Kohlensäure und Wasser. Ihn leitete allerdings vor allem eine biologische Fragestellung, und er hat deshalb auf die Deutung des kinetischen Verlaufs weniger Gewicht gelegt. Es ist uns nun gelungen, nachdem frühere Versuche öfter gescheitert waren[5]), einen anderen derartigen Fall näher zu untersuchen und weitgehend aufzuklären. Diese Vorgänge verdienen ja deshalb besondere Aufmerksamkeit, weil man

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 570 (1907).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 46 (1907).

[3]) Siehe vor allem die Erörterung von Denham, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 641 (1910); dann auch Freundlich, Kapillarchemie, S. 380 u. folg. Waentig u. Steche, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 446 (1912); Mac Innes, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 878 (1914).

[4]) Pflüg. Arch. **155**, 547 (1914).

[5]) Z. B. Freundlich u. Frl. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 694 (1912).

Beziehungen zu biologischen Erscheinungen, zur Kinetik der Enzymreaktionen u. a. m. erwarten darf. So gelang ja Warburg in der eben erwähnten Arbeit der Nachweis, dass die Urethane gemäss ihrer Kapillaraktivität die Oxydation der Oxalsäure an Blutkohle hemmen, wie das bei diesen Stoffen für biologische Oxydationen durch rote Blutkörperchen z. B. schon bekannt war.

1. Die Oxydation des Phenylthioharnstoffs an der Kohle.

Die Reaktion, deren Kinetik schliesslich untersucht wurde, bot zunächst insofern eine Schwierigkeit, als es von vornherein nicht bekannt war, um welchen Vorgang es sich eigentlich handle. Freundlich[1]) hatte seinerzeit die Adsorption des Phenylthioharnstoffs (abgekürzt Ph.) in wässeriger Lösung durch Blutkohle gemessen und dabei beobachtet, dass sich kein Gleichgewichtszustand einstellt; vielmehr folgt auf die erste starke, auf der Adsorption beruhende Abnahme der Konzentration eine langsamere zweite, die schon nach ein bis zwei Tagen bei den gewählten Versuchsbedingungen — 50 ccm einer 13·48-millimolaren Lösung, 0·145 g Kohle — dahin führte, dass in der Lösung kein Ph. mehr nachzuweisen war. Nun sind derartige nachträgliche, langsamere Konzentrationsabnahmen bei Adsorptionen häufig gefunden worden, und man schiebt sie entweder auf ein Hineindiffundieren des adsorbierten Stoffes ins Innere der Kohle oder auf eine chemische Reaktion. Dabei kommt aber gewöhnlich nur eine Änderung von wenigen Prozenten in mehreren Tagen in Frage. Eine so starke nachträgliche Abnahme, wie hier beim Ph., ist nicht oft beobachtet worden und konnte wohl nur auf eine gut ausgeprägte chemische Reaktion zurückgeführt werden.

Es galt zunächst, das Wesen dieses Vorgangs aufzuklären. Zu diesem Zwecke wurde eine grössere Menge, ca. 3 Liter, einer etwa 12-millimolaren wässerigen Ph.-Lösung — eine konzentriertere zu nehmen geht wegen der verhältnismässig geringen Löslichkeit dieses Stoffes in Wasser nicht an — mit ca. 34 g Blutkohle (mit Säuren gereinigt, pro analysi von Merck) 10 Tage lang auf einer Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur geschüttelt. In der Lösung war schon nach 2—3 Tagen kein Ph. mehr nachweisbar; das Schütteln wurde aber länger fortgesetzt, damit auch der an der Kohle adsorbierte Ph. Zeit zum Sichumsetzen hatte.

Vielleicht ist es zweckmässig, schon hier die Methode zu beschreiben, die stets zur Analyse der Ph.-Lösungen benutzt wurde. Sie stammt von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 407 (1906); siehe auch Habilitationsschrift „Über die Adsorption in Lösungen", S. 31 (1906).

Rothmund[1]) und beruht darauf, dass Ph. mit $AgNO_3$ in stark ammoniakalischer Lösung glatt nach der Gleichung:

$$CS(NH_2)(NHC_6H_5) + 2\,AgNO_3 + H_2O = CO(NH_2)(NHC_6H_5) + Ag_2S + 2\,HNO_3$$

reagiert.

Sobald der Niederschlag von Ag_2S sich abgesetzt hat, gibt man Salpetersäure hinzu, filtriert, wäscht mit heissem Wasser aus und titriert das Filtrat mit Rhodanlösung zurück.

Wie schon erwähnt, war in dem oben angesetzten Versuch im Filtrat kein Ph. mehr nachweisbar. Aber auch die Reaktionsprodukte fanden sich nicht in der Lösung vor, denn eine grössere Menge des Filtrats, zur Trockne verdampft, hinterliess nur einen unbedeutenden Rückstand, der seinem ganzen Verhalten nach als anorganisch angesprochen werden musste: er war weiss und zum grössten Teil glühbeständig, stammte also wohl von Verunreinigungen der Kohle her[2]). Nur ein ganz kleiner Teil des Rückstandes am Rande der Eindampfschale färbte sich mit konzentrierter H_2SO_4 braun, bestand also aus organischem Stoff. Offenbar sind die Reaktionsprodukte des Ph. entweder in Wasser sehr wenig löslich, oder sie werden von der Kohle überaus stark adsorbiert.

Es musste nunmehr versucht werden, die Reaktionsprodukte mit anderen Extraktionsmitteln von der Kohlenoberfläche zu entfernen. Sehr förderlich erwies sich zunächst die Verwendung von Benzol. Die abfiltrierte Kohle wurde auf dem Filter in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet, und dann zum Teil durch Schütteln mit Benzol in der Kälte ausgezogen. Das von der Kohle abgefilterte Benzol wurde mit Chlorcalcium getrocknet und darauf auf dem Wasserbad zum grössten Teil verjagt; der Rest des Benzols wurde aus dem Extrakt in einem Vakuumexsikkator verdampft. Es schieden sich neben etwas Öl schöne, schwefelgelbe Kristalle ab, die bei 116—117° schmolzen. Sie gaben eine starke Heparreaktion, lösten sich nicht in Wasser, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, mässig in Eisessig und Alkohol. Kurzum sie verhielten sich so, als wären sie reiner Schwefel.

Um dies quantitativ zu prüfen, wurde ein weiterer Versuch ausgeführt, der dem eben beschriebenen weitgehend entsprach; nur wurde jetzt die getrocknete Kohle mit 300 ccm reinem Benzol („zur Analyse“

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 401 (1900).

[2]) Die Merck'sche, mit Säure gereinigte Blutkohle enthält stets Silikate, Phosphate u. dgl. als anorganische Verunreinigung [siehe Freundlich u. Neumann, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 540 (1909)].

von Kahlbaum) im Soxhletapparat mehrere Stunden lang extrahiert. Als das Benzol aus dem Extrakte auf dem Wasserbad verjagt worden war, hinterblieb ein braunes Öl, in dem sich ein paar hellgelbe, klare Tröpfchen befanden; diese erstarrten beim Abkühlenlassen zu kristallinischen, gelben Stücken. Sie schmolzen bei 111·5° und verhielten sich wiederum durchaus so wie Schwefel, was sich auch darin äusserte, dass sie auf einem Porzellantiegeldeckel in der Bunsenflamme erhitzt mit blauer, nach SO_2 riechender Flamme verbrannten, wobei sie einen schwarzen Fleck hinterliessen.

Zwei Proben dieses gelben Stoffs wurden nun nach Carius mit HNO_3 oxydiert und als $BaSO_4$ gewogen. Das Ergebnis war:

0·0687 g des Stoffs gaben 0·4880 g $BaSO_4$, entsprechend 0·0670 g Schwefel, d. h. also 97·52 % Schwefel,

im zweiten Versuch waren die Werte:

0·0672 g des Stoffs, 0·4765 g $BaSO_4$, also 0·0655 g, entsprechend 97·45 % Schwefel.

Innerhalb der Genauigkeit dieser Versuche besteht also wohl kein Zweifel, dass die gelben Kristalle reiner Schwefel sind.

Es wurde, um die letzten Bedenken zu zerstreuen, noch folgendes geprüft. Man könnte denken, dass noch unveränderter Ph. an der Kohle durch das Erwärmen mit Benzol unter Abspaltung von S zersetzt worden sei. Deshalb wurde in einem Versuch jedes Erwärmen vermieden; die Kohle, an der Ph. nach der Adsorption umgesetzt worden war, wurde nach dem Trocknen in der Kälte mit reinem Benzol ausgezogen und das Benzol im Vakuum bei 20—40° verdunstet. Wiederum hinterblieben neben dem braunen Öl die gelben Kristalle, die bei 112 oder 117° schmolzen und sich durchaus wie S verhielten. Auch aus der Kohle stammte der S nicht, wie ein blinder Versuch zeigte; die Kohle wurde statt mit Ph.-Lösung mit Wasser geschüttelt und dann wie sonst getrocknet und mit Benzol behandelt: es hinterblieb keine Spur eines braunen Öls oder gelber Kristalle.

Viel grösseren Schwierigkeiten begegnete die zweite Frage: was wird aus dem Rest der Ph.-Moleküle nach dem (vollständigen oder teilweisen) Entschwefeln? Der dabei entstehende organische Stoff musste in dem mehrfach erwähnten braunen Öl gesucht werden; dass dieses organischer Natur war, ging aus der starken Braunfärbung hervor, die es mit konzentrierter H_2SO_4 gab. Um dieses Öl von den S-Kristallen zu trennen, wurde es bei den Rückständen der Benzolextraktion in Alkohol gelöst — in dem der S sehr viel weniger löslich ist — und aus dieser alkoholischen Lösung durch Eindunstenlassen wieder gewonnen. Es führte diese Verschiedenheit in der Alkohollöslichkeit dazu, von vornherein die Kohle mit Alkohol statt mit Benzol zu extrahieren. Es hinterblieb dann als Rückstand in der Tat nur das braune Öl.

Die Schwierigkeiten wurden aber dadurch nicht merklich geringer; denn es stellte sich heraus, dass man die öligen Rückstände aus Benzol und Alkohol nicht ohne weiteres als gleichartig ansehen durfte, da die Löslichkeitsverhältnisse etwas verschieden zu sein schienen. Weiter waren diese Mengen überhaupt unerwartet gering, die fraglichen Reaktionsprodukte des Ph. werden also wohl von Kohle stark adsorbiert, oder sie verharzen und werden nicht wieder gelöst. Es gelang ferner nur in geringem Umfange, die Öle zum Kristallisieren zu bringen, und die dabei erhaltenen kristallinischen Stoffe waren wiederum nicht völlig gleichartig und in so kleiner Menge vorhanden, dass bisher eine Elementaranalyse irgendeines dieser Produkte nicht hat ausgeführt werden können.

Wir müssen uns also mit dem begnügen, was sich aus dem allgemeinen Verhalten der Öle und der aus ihnen gewonnenen kristallinischen Stoffe sagen lässt. Sie lösen sich leicht in Chloroform und Eisessig. Letzteres deutet darauf hin, dass es sich um Stoffe von basischem Charakter handelt. Damit steht im Einklang, dass das aus Alkohol gewonnene Öl in heissem Wasser löslich ist, weniger leicht das aus Benzol gewonnene; in *HCl*-haltigem Wasser aber löst sich auch dieses viel glatter auf. Auch der Umstand, dass es sich um Öle handelt, die schwer zum Kristallisieren zu bringen sind, spricht für die basische Natur, denn die organischen Basen sind ja durch dies Verhalten ausgezeichnet. Die Hoffnung, durch Ausziehen mit Eisessig eine günstigere Ausbeute zu erzielen, erfüllte sich nicht: das dabei als Rückstand hinterbleibende Öl liess sich noch schwerer zum Kristallisieren bringen als die sonst erhaltenen Produkte.

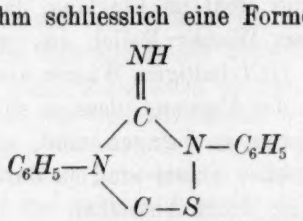
Eine etwas merklichere Menge mehlartiger Kristalle wurde beim Umkristallisieren eines aus Benzol gewonnenen Öls erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 175°. Um sie von etwa noch vorhandenem Schwefel zu befreien, wurde versucht, sie aus Wasser, in dem sie in der Hitze deutlich löslich waren, umzukristallisieren. Man erhielt aber keine Kristalle, sondern die heisse wässerige Lösung erstarrte nach dem Filtrieren und Abkühlen zu einer Gallerte; diese zeigte unter dem Mikroskope eine eigenartige haarige Struktur, die auch nach dem Eintrocknen erhalten blieb. Eine ähnliche Schwierigkeit trat auf, als man den Auszug aus der alkoholischen Lösung mit Wasser umkristallisierte; es hinterblieben halbdurchsichtige, halbharte Krusten, die unter dem Mikroskope durchaus amorph aussahen und keine Neigung zum Kristallisieren zeigten. Diese Massen schienen nicht identisch mit den oben erwähnten mehlartigen Kristallen zu sein, denn sie schmolzen sehr viel niedriger.

Übrigens gaben diese ölartigen Rückstände die Heparreaktion, wenn auch nicht sehr ausgeprägt; sie dürften jedenfalls Schwefel enthalten.

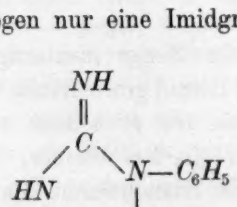
Es wurde nun versucht, aus Angaben der Literatur Schlüsse darüber zu ziehen, welche Stoffe sich aller Voraussicht nach bei unseren Versuchsbedingungen aus dem Ph. bilden könnten. Unsere Aufmerksamkeit musste besonders auf Reaktionen gerichtet sein, bei denen Schwefel aus dem Ph. abgespalten wird. Derartige Vorgänge sind keineswegs häufig beschrieben worden. Eine auffallende Ähnlichkeit mit unseren Versuchsbedingungen war eigentlich nur bei einigen von Hector[1]) untersuchten Reaktionen vorhanden: wird Ph. in alkoholischer Lösung mit H_2O_2 (oder salpetriger Säure u. a.) oxydiert, so wird Schwefel abgeschieden, und es entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_4S$ nach der Gleichung:

$$2\,SC\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix} + 2\,H_2O_2 = C_{14}H_{12}N_4S + 4\,H_2O + S.$$

Die Konstitution dieses Oxydationsproduktes ist nicht eindeutig aufgeklärt. Hector nahm schliesslich eine Formel:



an, nach Dost[2]) ist dagegen nur eine Imidgruppe vorhanden und die Formel:



vorzuziehen. Wie dem auch sei, es handelt sich jedenfalls um eine

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1176 (1889); **23**, 357 (1890); Öfversikt af Kongl. Vetensk.-Akad. Förhandl. 49—50, 1892—93, S. 79; siehe auch im Auszug Ber. d. d. chem. Ges. **25**, c, 799 (1892), siehe auch Hoffmann u. Gabriel, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1587 (1892), und Hugershoff, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3121 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 863 (1906).

heterozyklische Verbindung, die im Kern *C*, *N* und *S* enthält. Sie hat basischen Charakter, gibt mit Säuren Salze, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol und schmilzt bei 181°.

Die Ähnlichkeit dieses Stoffes mit unserem Reaktionsprodukt ist jedenfalls gross: in den Löslichkeitsverhältnissen und im basischen Charakter stimmen sie überein.

Auch bei unserer Reaktion scheint auf 2 Mol Ph. ein Atom *S* abgeschieden zu werden. Es wurde in einem wie oben S. 2 ausgeführten Versuch 5·48 g Ph. in wässeriger Lösung mit 34 g Kohle zersetzt, die Kohle so vollständig wie möglich mit Benzol ausgezogen, und der im Rückstand vorhandene Schwefel gewogen. Seine Menge betrug 0·45 g; das sind 8·2 % von der benutzten Ph.-Menge. Bei der Reaktion von Hektor sollten sich 10·5 % *S* bilden. Dass unser Wert zu klein ist, erscheint nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, dass bei der grossen Kohlenmenge sehr wohl eine ganz beträchtliche Menge Schwefel an der Kohle zurückbleiben könnte. Andererseits aber doch wohl nicht so viel, dass etwa in unserer Reaktion eine vollständige Entschwefelung anzunehmen wäre (21 % *S*).

Wir liessen nun nach der Vorschrift von Hector H_2O_2 in wässerig-alkoholischer Lösung auf Ph. einwirken und gewannen in guter Ausbeute das erwähnte Oxydationsprodukt mit dem Schmelzpunkt von 181°. Es hatte auch sonst die beschriebenen Eigenschaften, erinnerte also sehr an den bei der Reaktion an der Kohle erhaltenen Stoff[1]); z. B. neigte es auch dazu, beim Umkristallisieren schwer kristallisierende, ölige Rückstände zu geben. Wie oben S. 5 erwähnt wurde, erhielten wir aus den Rückständen der Benzolextraktion einen etwas besser kristallisierten Stoff, der bei 175° schmolz. Es lag nahe, ihn mit der Hectorschen Base für gleichartig zu erachten. Leider konnte dies nicht mit Sicherheit entschieden werden: der Schmelzpunkt der Hectorschen Base wurde durch den Zusatz des bei 175° schmelzenden Stoffs deutlich erniedrigt; immerhin konnte der Umstand daran schuld sein, dass der letzterwähnte Stoff fraglos wenig rein war.

Die Oxydationsprodukte des Ph. sind offenbar noch wenig untersucht und bekannt. Erst in den letzten Jahren hat man sich etwas ein-

[1]) Allerdings war die Löslichkeit in Wasser bei diesem durch Oxydation mit H_2O_2 gewonnenen Stoff sehr viel kleiner als bei dem aus der Kohle erhaltenen Stoff. Dies weist jedenfalls darauf hin, dass man die beiden Stoffe nicht schlechthin als gleich ansehen darf.

gehender mit der Oxydation des Thioharnstoffs befasst[1]) und dabei recht mannigfache Reaktionsmöglichkeiten gefunden. Ähnlich dürfte es wohl mit dem Ph. sein. Es wäre deshalb wohl zweckmässig, erst präparativ chemisch die Stoffe zu erforschen, die bei gelinder Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Ph. entstehen; dann werden die Stoffe, die bei der Zersetzung des Ph. an der Kohle auftreten, leichter zu erkennen sein.

Ist nun unsere Annahme richtig, und der an der Kohle sich bildende Stoff nichts anderes als die Hectorsche Base oder wenigstens ein nah verwandter Stoff, so sollte, da letztere ja durch Oxydation entsteht, auch die Reaktion an der Kohle ein Oxydationsvorgang sein. Dies war nun in der Tat der Fall: in einer H_2-Atmosphäre geht die Zersetzung des Ph. an der Kohle so gut wie nicht vor sich, um wieder lebhaft zu werden, sobald man O_2 einführt. Diese Versuche wurden ähnlich angestellt wie die später zu besprechenden kinetischen Versuche. Die Ph.-Lösung — 200 ccm einer 12·01-millimolaren Lösung — wurde erst ausgekocht, dann im H_2-Strom erkalten gelassen. Ebenso wurde die Kohle erst im H_2-Strom ausgeglüht und dann die Lösung hinzugegeben. Lösung und Kohle wurden bei 25° unter H_2 geschüttelt und auch die Proben mittels eines Hebers entnommen, während H_2 durchgeleitet wurde. Dieser wurde aus einem grösseren Gasometer, über Platinasbest und eine Kupferspirale, die beide stark erhitzt wurden, geleitet und dann noch vor dem Eintritt in das eigentliche Versuchsgefäss durch eine Ph.-Lösung perlen gelassen, die ebenso konzentriert war wie die Versuchslösung; dadurch wurde vermieden, dass in der letzteren durch den Gasstrom Konzentrationsänderungen eintraten. Ein Mangel der Versuchsanordnung war, dass die Kohle nach dem Glühen beim Eintragen in die Lösung kurze Zeit mit der Luft in Berührung kam und dabei zweifellos etwas O_2 aufnahm[2]) — die Adsorption vollzieht sich ja sehr rasch —. Damit hängt wohl auch zusammen, dass die Zersetzung des Ph. bei diesen Versuchen nicht vollständig hintangehalten wird, sondern anfänglich eine geringe Zersetzung erfolgt; denn in Tabelle 1 beruht zwar das erste starke Sinken der Konzentration von 12·01 Millimol auf 4·18 Milli-

[1]) Siehe u. a. Storch, Wien. Monatsh. **11**, 452 (1890); Hugershoff, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3130 (1901); E. A. Werner, Journ. Chem. Soc. **101**, 2166, 2180 (1912); Fichter u. Wenk, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1373 (1912); Fichter u. Braun, ebendort **47**, 1526 (1914).

[2]) Wir begnügten uns vorerst mit dieser etwas unvollkommenen Anordnung, da es ziemlich umständlich gewesen wäre, die Kohle vollständig vor Luft geschützt in die Lösung einzutragen.

mol auf der Adsorption, aber das weitere Sinken bis auf etwa 2·9 Millimol dürfte nicht mehr als Adsorption, sondern schon als Zersetzung zu deuten sein, die eben von dem O_2 herrührt, der während des Einbringens der Kohle aufgenommen wurde. Bereits nach etwa 30 Minuten hört aber die Zersetzung auf und die Konzentration bleibt konstant. Wie regelmässig sie sonst bei Gegenwart von O_2 weiter verläuft, sieht man aus den späteren Tabellen 3 bzw. 7 u. folg.

Tabelle 1.

Kohle II[1]**.**

$\Theta = 25°$. Kohlemenge 0·4943 g. Volumen 200 ccm.

t in Minuten	Ph.-Konzentration (Millimol i. L.)
0	12·01
5	4·18
11	3·47
28	3·05
72·5	3·00
188·5	2·80
269·5	2·79
272	2·90

Der in Tabelle 2 mitgeteilte Versuch wurde ebenso angestellt, wie der eben beschriebene, nur mit dem Unterschied, dass nach 327 Minuten O_2 eingeleitet wurde; man sieht, wie energisch die Zersetzung wieder einsetzt.

Tabelle 2.

Kohle II.

$\Theta = 25°$. Kohlemenge 0·4855 g. Volumen 200 ccm.

t in Minuten	Ph.-Konzentration (Millimol i. L.)	Bemerkungen
0	12·09	—
5	3·69	—
16·5	3·07	—
36	2·89	—
81	2·82	—
195	2·79	—
308	2·75	—
327	—	Von jetzt ab O_2 durchgeleitet
337	2·49	—
378	0·87	—

In Fig. 1 ist der Versuch der Tabelle 2 bildlich dargestellt (Kurve 2); zum Vergleich gibt Kurve 1 und Tabelle 3 den gewöhnlichen Verlauf einer Zersetzung bei Gegenwart von Luft wieder.

[1]) Über die Bedeutung dieser Angabe siehe S. 14.

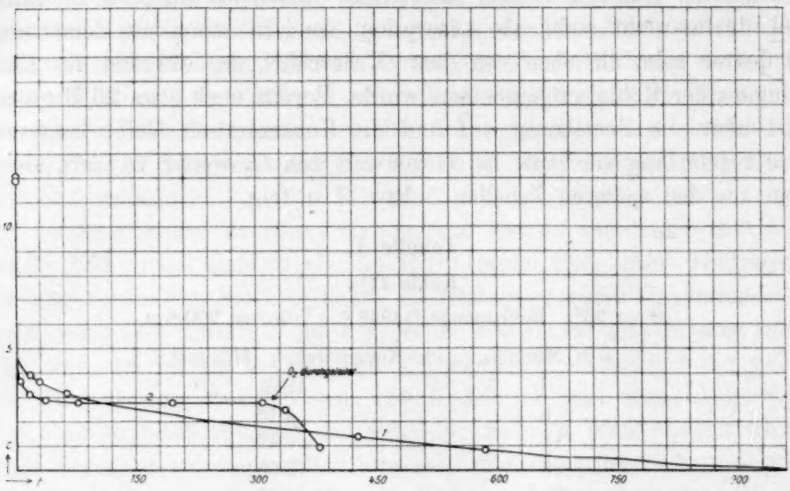


Fig. 1.

Tabelle 3[1]).

Kohle I.

$\Theta = 25°$. Kohlemenge 1·000 g. Volumen 200 ccm.

t in Minuten	Ph.-Konzentration (Millimol i. L.)
0	11·91
16	3·89
29	3·61
62	3·18
417	1·39
576	0·85
1481	Kein Ph. in der Lösung mehr nachweisbar

Übrigens wurden diese Ergebnisse durch weitere Versuche bestätigt, die hier nicht mitgeteilt sind.

Was es ausmacht, wenn man statt der Luft reinen O_2 auf den Ph. an der Kohle einwirken lässt, wird zweckmässig erst in dem kinetischen Teil der Arbeit besprochen.

Das Ergebnis der bisherigen Versuche lässt sich dahin zusammenfassen: die Zersetzung des Ph. an der Kohle beruht auf einer Oxydation durch den O_2, bei der freier Schwefel abgeschieden wird. Wahrscheinlich spaltet sich auf 2 Mole Ph. 1 Atom S ab. Aus den Ph.-

[1]) Es wurde diese Versuchsreihe zum Vergleich hier aufgeführt, weil man bei der grösseren Kohlemenge rasch genug bis zur Konzentration 0 gelangen kann, und dies gleichzeitig gezeigt werden sollte.

Resten entsteht möglicherweise die von Hector beschriebene Base $C_{14}H_{12}N_4S$, die man durch Oxydation mit H_2O_2 und anderen Oxydationsmitteln aus dem Ph. erhalten kann. Die Reaktion an der Kohle vollzieht sich also vielleicht nach der Gleichung:

$$2\,SC\begin{cases} N<\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \\ NH_2 \end{cases} + O_2 = C_{14}H_{12}N_4S + 2H_2O + S.$$

Bei der nicht geringen Reaktionsfähigkeit der genannten Base ist natürlich durchaus möglich, dass dieser Vorgang nur die erste Stufe einer Reaktionsfolge ist, und dass die Base an der Kohle noch weiter umgewandelt wird.

2. Die Adsorption des Phenylthioharnstoffs durch die Kohle.

Ehe auf den zeitlichen Verlauf der Zersetzung des Ph. eingegangen wird, empfiehlt es sich, seine Adsorption durch die Kohle näher zu betrachten. Dass eine Adsorption statthat, und dass sie sehr beträchtlich ist, war schon nach den Versuchen Freundlichs[1]) sicher: bereits in wenigen Sekunden wird bei kleinen Kohlemengen der grösste Teil des Ph. der Lösung entzogen, während sich die weitere Abnahme sehr viel langsamer vollzieht. Arbeitet man schnell genug, so lässt sich auch nachweisen, dass die Aufnahme umkehrbar ist, dass sich also ein richtiges Adsorptionsgleichgewicht einstellt. Diese Versuche wurden folgendermassen angestellt: 100 ccm einer 6·03-millimolaren Ph.-Lösung schüttelte man bei 25° mit 0·100 g Kohle 30 Sekunden lang; dann entnahm man 20 ccm, zentrifugierte sie, um die suspendierte Kohle zu entfernen, 5 Minuten lang und bestimmte den Gehalt in der oben auf S. 3 beschriebenen Weise; er betrug 4·38 Millimol i. L. Im Gegenversuch wurden erst 50 ccm einer 12·06-millimolaren Ph.-Lösung mit 0·100 g Kohle 30 Sekunden lang geschüttelt, darauf 50 ccm Wasser zugesetzt, nochmals mehrfach umgeschüttelt und dann erst in derselben Weise wie eben der Gehalt bestimmt; er betrug in ausgezeichneter Übereinstimmung 4·40 Millimol i. L.[2]).

---

[1]) Loc. cit. S. 2.

[2]) Es sei bemerkt, dass allerdings der Exponent $\frac{1}{n}$ in der Adsorptionsisotherme klein ist (siehe Tabelle 4—6), die adsorbierte Menge ändert sich daher nur wenig mit der Konzentration. Immerhin sinkt die Konzentration, wenn man 50 ccm einer 12·06-millimolaren Ph.-Lösung mit 0·100 g Kohle schüttelt, auf 8·28 Millimol i. L., beim Verdünnen auf die Hälfte hätte man 4·14 erhalten, statt 4·40; es sind also 0·26 Millimol ausgewaschen worden.

Es wurde nun in der gleichen Art, wie gerade ausgeführt, die Adsorption bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Das Volumen der Lösung betrug stets 50 ccm, die Schütteldauer 10 Sekunden; die herausgenommenen Proben wurden 5 Minuten lang zentrifugiert. Die bekannte Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$ stimmte, wie man aus den nachfolgenden Tabellen sieht, ganz vorzüglich; es ist, wie auch sonst, c die Gleichgewichtskonzentration des Ph. nach der Adsorption, a die auf das g Kohle adsorbierte Menge — beide in Millimol gerechnet —, α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten. Ausserdem ist die Kohlenmenge m in g und die Anfangskonzentration c_0 in Millimolen angegeben. Die Messungen bei 25 und 35° wurden im Thermostaten angestellt, die bei 0° in einer Eiskiste.

Tabelle 4.

$\Theta = 0°$. $c_0 = 8{\cdot}22$ Millimol i. L.

$\alpha = 1{\cdot}150$. $\frac{1}{n} = 0{\cdot}2346$.

m (in g)	c	a (beob.)	a (ber.)
0·2000	2·50	1·43	1·43
0·1000	4·87	1·67 (5)	1·67
0·0500	6·45	1·77	1·78

Tabelle 5.

$\Theta = 25°$. $c_0 = 12{\cdot}06$ Millimol i. L.

$\alpha = 1{\cdot}111$. $\frac{1}{n} = 0{\cdot}2447$.

m (in g)	c	a (beob.)	a (ber.)
0·4005	1·80	1·28	1·28
0·2017	5·33	1·67	1·67
0·1015	8·25	1·87	1·86

Tabelle 6.

$\Theta = 35°$. $c_0 = 11{\cdot}86$ Millimol i. L.

$\alpha = 1{\cdot}160$. $\frac{1}{n} = 0{\cdot}1745$.

m (in g)	c	a (beob.)	a (ber.)
0·3500	2·46	1·34	1·36
0·2000	5·55	1·58	1·56
0·1000	8·48	1·69	1·68 (5)

In Fig. 2 sind die Ergebnisse dieser Messungen im $\lg a$ — $\log c$-Netze als Grade eingetragen. Wie man sieht, nimmt entsprechend dem,

was man sonst beobachtet hat[1]), die Adsorption mit steigender Temperatur ab, aber nicht sehr stark. Was die Grössenordnung derselben angeht, so muss man sie als beträchtlich bezeichnen; sie ist nur wenig kleiner als die eines stark adsorbierbaren Stoffs, etwa der Benzoesäure[2]).

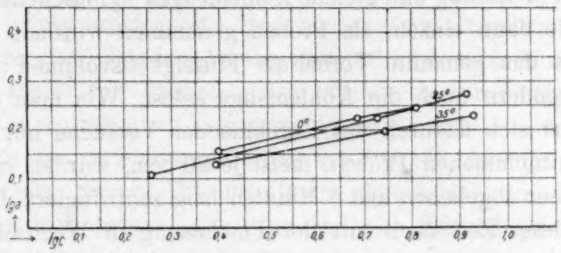


Fig. 2.

Die Adsorption der Endprodukte der Zersetzung des Ph., des Schwefels und der Hectorschen Base, braucht nicht besonders untersucht zu werden; beide sind ja so schwer löslich, dass sie notwendig an der Oberfläche der Kohle angehäuft bleiben und in keinem merklichen Betrage ins Wasser zurückgehen.

3. Die Kinetik der Oxydation des Phenylthioharnstoffs an der Kohle.

Die kinetischen Versuche wurden in der Regel folgendermassen ausgeführt: ein grösseres Volumen der Ph.-Lösung — meist 200 ccm — wurde mit der gewogenen Kohlemenge dauernd geschüttelt. Dies geschah in der Mehrzahl der Fälle in der Weise, dass das Gemisch in 250 ccm fassenden Flaschen mit eingeschliffenen Stopfen an einer Welle im Thermostaten gedreht wurde (Aussenrührung); zum Schutz gegen das Thermostatenwasser waren Gummisauger über die Stopfen gezogen. In anderen Fällen benutzten wir weithalsige Pulverflaschen, in denen mit Hilfe eines Glasrührers gerührt wurde (Innenrührung); zum Antrieb diente meist ein Elektromotor, in einigen Fällen auch eine Wasserturbine. Beim Probenehmen stellte man gewöhnlich[3]) das Rühren ein, nahm aber die Probe so rasch wie möglich, während die Kohle noch gleichförmig in der Flüssigkeit verteilt war; es blieb also das Verhältnis Flüssigkeitsvolumen : Kohlemenge, soweit angängig, konstant. Es ist dies, wie man später sehen wird, das theoretisch Wünschenswerteste. Offenbar

[1]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 417 (1906).

[2]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 404 (1906).

[3]) In einigen Fällen, vor allem bei den Versuchen, bei denen Gas durchgeleitet wurde, war die Einrichtung so getroffen, dass man einfach mit einem Heber Lösung ablassen konnte, ohne die Rührung abstellen zu müssen.

lag die Gefahr vor, dass das Probenehmen doch nicht ganz gleichmässig genug geschah, und dass man deshalb vor allem gegen Ende eines Versuches mit Störungen zu rechnen haben würde. Um dies zu prüfen, wurden noch einige Versuchsreihen derart angestellt, dass gleiche Volumina Ph.-Lösung und gleiche Kohlemengen in Fläschchen geschüttelt wurden, die dann einzeln als Proben genommen wurden; hier ist also nicht bloss das genannte Verhältnis Flüssigkeitsvolumen : Kohlemenge konstant, sondern auch die Kohlemenge selbst. Wie man später sehen wird, ändert sich dadurch das Ergebnis der Versuche nur wenig.

Die entnommenen Proben, meist je 20 ccm, wurden rasch in Zentrifugiergläser abgelassen und 5 Minuten lang zentrifugiert. Da die Kohle während dieser Zeit noch mit der Ph.-Lösung in Wechselwirkung ist, schien es nicht richtig zu sein, den Augenblick des Herauspipettierens als massgebenden Zeitpunkt aufzuzeichnen. Es wurde anstatt dessen die Mitte der Zentrifugierzeit genommen. Nach dem Zentrifugieren wurde der Ph.-Gehalt der Lösung, wie oben S. 3 beschrieben, bestimmt. Dies gilt von den Versuchen, die mit dem gleich zu erwähnenden Kohlepräparat I angestellt wurden. Bei dem Kohlepräparat II wurde statt zu zentrifugieren die Flüssigkeit auf einer kleinen Nutsche abgefiltert. Als Zeitpunkt wurde der Anfang des Herauslaufens der Flüssigkeit aus der Pipette genommen.

Leider versäumten wir, Kohle und Ph. von vornherein in solchen Mengen zu beschaffen, dass alle Messungen mit einem einzigen Präparate ausgeführt werden konnten. Wir benutzten vielmehr je zwei Präparate von Ph. und von Kohle. Bezüglich des Ph. machte dies nichts aus; die beiden Präparate von Kahlbaum hatten denselben Schmelzpunkt — 152—153° — und der Reaktionsverlauf an der Kohle stimmte bei beiden gut überein, wie aus den Tabellen 7 und 8 hervorgeht. Die Kohlenpräparate — beides „mit Säuren gereinigte Blutkohle pro analysi“ von Merck — waren nicht ebenso gleichartig; im nachfolgenden sind deshalb, wie oben schon bemerkt, die Versuche mit Kohle I von denen mit Kohle II unterschieden.

Wie der zeitliche Verlauf im ganzen ist, wurde schon oben S. 2 besprochen und geht aus Tabelle 3 und Fig. 1 hervor: die erste sehr starke Abnahme der Ph.-Konzentration, die man nach wenigen Minuten bzw. Sekunden beobachtet, rührt fast ausschliesslich von der Adsorption her; die weitere langsamere Abnahme ist damit zu erklären, dass der adsorbierte Ph. an der Oberfläche der Kohle oxydiert wird, und dass, um das Adsorptionsgleichgewicht aufrecht zu erhalten, für den verschwundenen Ph. weiterer aus der Lösung aufgenommen wird. Wir

nehmen zunächst an, dass die verschwundene Menge Ph. der oxydierten Menge gleich ist. Dies braucht aus zwei Gründen nicht richtig zu sein: einmal nimmt die Konzentration des Ph. in der Lösung dauernd ab, demgemäss wird auch die an der Kohle adsorbierte Menge immer kleiner; es braucht also nicht ebensoviel nachadsorbiert zu werden, wie gerade verschwunden ist. Aber wie aus den Tabellen 4 bis 6 und Fig. 2 zutage tritt, ist der Anstieg der Adsorptionsisotherme ziemlich flach, die adsorbierte Menge nimmt also verhältnismässig wenig mit sinkender Konzentration ab. Schwerer dürfte der zweite Umstand wiegen, dass nämlich die Oxydationsprodukte des Ph. die Adsorption des letzteren verringern, wie es Fremdstoffe im allgemeinen tun. Glücklicherweise stellte sich heraus, dass der zeitliche Verlauf weitgehend von der Ph.-Konzentration unabhängig war. Man braucht also nicht zu wissen, wie gross in jedem Augenblick die adsorbierte Menge ist. Aber dadurch wird natürlich nicht bewiesen, dass es richtig ist, die verschwundene Ph.-Menge der oxydierten gleichzusetzen. Das ganze Gehaben der Ergebnisse erteilt aber, wie man später sehen wird, der Annahme eine gewisse Berechtigung. Immerhin ist im Auge zu behalten, dass die wirklich oxydierte Menge eher grösser als kleiner ist als die, die langsam aus der Lösung verschwindet, und dass dieser Fehler vor allem am Ende eines Versuchs zu beachten sein wird.

Eine weitere Schwierigkeit bietet die Frage, wie soll man die chemische Reaktion von der Adsorption sondern? Denn es ist natürlich nicht ohne weiteres klar, ob nur eben die erste starke Konzentrationsabnahme als Adsorption zu rechnen ist, oder ob man auch die späteren Abnahmen zum Teil der Adsorption zuzuschieben hat. Nach allen Erfahrungen stellt sich aber das Adsorptionsgleichgewicht, vor allem auch an der Blutkohle, schnell ein[1]). Deshalb ist es wohl zulässig anzunehmen, dass das Adsorptionsgleichgewicht schon nach wenigen Minuten erreicht ist, und man von da ab so gut wie ausschliesslich mit der chemischen Reaktion rechnen darf. Welchen Anteil die chemisch umgewandelte Menge an der ersten starken Konzentrationsabnahme hat, wird besser später erörtert.

Das gleiche gilt von der Frage, wie es eigentlich mit der O_2-Konzentration während eines Versuches steht. Hier mag nur bemerkt werden, dass bei der Mehrzahl der Messungen die Flaschen zum Entnehmen der Proben ziemlich häufig geöffnet wurden, und man dem-

[1]) Siehe z. B. Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 388 (1906); Frau Schmidt-Walter, Kolloidzeitschr. **14**, 242 (1914); dann auch Marc, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 515 (1914).

gemäss voraussetzen darf, die O_2-Konzentration bleibe während eines Versuchs so gut wie konstant und entspreche dem Druck in der Atmosphäre.

Schon die blosse Betrachtung der Kurve 1 in Fig. 1 lehrt, dass der Verlauf der Reaktion sich sicher nicht durch eine einfache Reaktionsgleichung erster oder zweiter Ordnung wiedergeben lässt. Man gewinnt vielmehr bald den Eindruck, dass der Vorgang stark durch die Oxydationsprodukte gehemmt wird, die ja, wie oben S. 13 erwähnt, notwendig an der Kohlenoberfläche angehäuft bleiben. In der Tat führt schon folgender Ansatz weiter: es sei die Geschwindigkeit, mit der die Konzentration an Ph. abnimmt, umgekehrt proportional der Menge der an der Kohle angehäuften Oxydationsprodukte, und zwar diese auf den qcm Kohlenoberfläche, bzw. statt dessen auf das Gramm Kohle gerechnet. Ist x die Konzentrationsabnahme, so ist $\frac{dx}{dt}$ die genannte Geschwindigkeit. Bei der Berechnung der Menge der gebildeten Oxydationsprodukte kann man zunächst diejenige Menge derselben vernachlässigen, die während der Adsorption in der Zeit bis zur ersten Probenahme entsteht; man erhält die weiteren also aus den Abnahmen x unter Berücksichtigung der Tatsache, dass Volumen wie Kohlemenge bei jedem Probenehmen um einen bestimmten Betrag abnehmen. Es stellt sich nun heraus, dass diese auf die Gewichtseinheit Kohle genommene Menge der an der Kohle vorhandenen Oxydationsprodukte $\frac{Ox_K}{m}$ der Abnahme x proportional ist.

Die Rechnung mag kurz angeführt werden: Es seien m_0, v_0, c_0 die Anfangswerte von Kohlemenge, Volumen und Konzentration. Während des ersten Schüttelns bleiben m_0 und v_0 unverändert, aus c_0 wird c_1[1]). Unmittelbar nach dem ersten Probenehmen hat man m_1 und v_1, während c_1 noch unverändert ist. Vor dem zweiten Probenehmen hat man noch m_1 und v_1, aus c_1 ist c_2 geworden. Man hat also nachstehende Folge von Werten, wo noch Ph. die jeweils in der Lösung vorhandenen Mengen von Ph. bedeuten, Ox. die in jeder Schüttelzeit gebildete Menge von Oxydationsprodukten:

$$m_0 \quad v_0 \quad c_0 \qquad \mathrm{Ph}_0 = \frac{c_0 \cdot v_0}{1000}\ ^{2})$$

$$m_0 \quad v_0 \quad c_1 \qquad \mathrm{Ph}_1 = \frac{c_1 \cdot v_0}{1000} \qquad \mathrm{Ox}_0 = \frac{(c_0 - c_1)\, v_0}{1000}$$

[1]) Einfachheitshalber wird die Rechnung zunächst so geführt, als hätte man am Anfang nur eine Änderung durch die chemische Umwandlung, nicht durch die Adsorption.

[2]) Die Zahl 1000 im Nenner rührt daher, dass das c in Millimol im Liter, das v in ccm ausgedrückt ist.

$$m_1 \quad v_1 \quad c_1 \quad \text{Ph.}_1' = \frac{c_1 \cdot v_1}{1000}$$

$$m_1 \quad v_1 \quad c_2 \quad \text{Ph.}_2 = \frac{c_2 \cdot v_1}{1000} \qquad \text{Ox.}_1 = \frac{(c_1 - c_2)\, v_1}{1000}$$

$$m_2 \quad v_2 \quad c_2 \quad \text{Ph.}_2' = \frac{c_2 \cdot v_2}{1000}$$

$$m_2 \quad v_2 \quad c_3 \quad \text{Ph.}_3 = \frac{c_3 \cdot v_2}{1000} \qquad \text{Ox.}_2 = \frac{(c_2 - c_3)\, v_2}{1000} \text{ usw.}$$

Da nun fast immer von 200 ccm der Ausgangslösung 20 ccm entfernt wurden[1]), so ist $m_1 = {}^9/_{10} m_0$, $m_2 = {}^8/_{10} m_0$ usw. und $v_1 = {}^9/_{10} v_0$, $v_2 = {}^8/_{10} v_0$ usw. Es ist ferner Ox._K nicht einfach gleich der Summe der obigen Werte von Ox., sondern es wird ja mit der Kohle bei jedem Probenehmen $^1/_{10}$ der ursprünglichen Kohlenmenge und damit Oxydationsprodukte entfernt. Man hat also:

$$\text{Ox.}_{K_0} = \text{Ox.}_0 = \frac{(c_0 - c_1)\, v_0}{1000},$$

$$\text{Ox.}_{K_1} = \left(1 - \frac{1}{10}\right) \text{Ox.}_{K_0} + \text{Ox.}_1 = \frac{9}{10} \frac{(c_0 - c_1)\, v_0}{1000} + \frac{(c_1 - c_2)\, v_1}{1000}$$

$$= \frac{9}{10} \frac{v_0}{1000} (c_0 - c_2),$$

$$\text{Ox.}_{K_2} = \left(1 - \frac{1}{9}\right) \text{Ox.}_{K_1} + \text{Ox.}_2 = \frac{8}{10} \frac{(c_0 - c_2)\, v_0}{1000} + \frac{(c_2 - c_3)\, v_2}{1000}$$

$$= \frac{8}{10} \frac{v_0}{1000} (c_0 - c_3) \text{ usw.}$$

Die Werte von $\frac{\text{Ox.}_K}{m}$ ergeben sich also weiter zu:

$$\frac{\text{Ox.}_{K_0}}{m_0} = \frac{v_0}{m_0 \cdot 1000} (c_0 - c_1),$$

$$\frac{\text{Ox.}_{K_1}}{m_1} = \frac{9}{10} \cdot \frac{v_0}{1000} (c_0 - c_2) : \frac{9}{10} m_0 = \frac{v_0}{m_0 \cdot 1000} (c_0 - c_2) \text{ usw.}$$

Bedenkt man, dass $c_0 - c_1 = x_0$, $c_0 - c_2 = x_1$ usw., so erhält man:

$$\frac{\text{Ox.}_{K_0}}{m_0} = \frac{v_0}{m_0 \cdot 1000} x_0; \qquad \frac{\text{Ox.}_{K_1}}{m_1} = \frac{v_0}{m_0 \cdot 1000} x_1 \text{ usw.,}$$

also $\frac{\text{Ox.}_K}{m}$ proportional dem x.

Kehren wir jetzt zu unserer Reaktionsgleichung zurück, so folgt auf Grund dieser Betrachtungen die Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'''}{x}, \tag{1}$$

sie gibt integriert:

$$k''' = \frac{x^2}{2t}, \tag{1a}$$

da die Integrationskonstante gleich 0 ist.

[1]) Wenn dies auch nicht immer der Fall war, so macht es nichts aus, weil es ja nur darauf ankommt, dass Volumen und Kohlemenge im gleichen Verhältnis geändert werden.

Wie schon bemerkt, ist bei dieser Rechnung nicht berücksichtigt, dass die erste Konzentrationsabnahme wesentlich durch die Adsorption bedingt ist, und man zunächst nicht weiss, welchen Anteil daran die chemische Umwandlung hat; man kann also die x-Werte, wie das im folgenden stets geschieht, nur von der ersten Probenahme ab in der beschriebenen Weise gewinnen. Die wirkliche Konzentrationsabnahme ist aber dann nicht x, sondern $x+\xi$, wo ξ eben die Abnahme ist, die in der Zeit bis zur ersten Probenahme auf die Schuld der chemischen Umwandlung zu setzen ist. Wir schreiben also Gleichung (1) und (1a) besser in der Gestalt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k''}{x+\xi}, \tag{2}$$

$$k'' = \frac{(x+\xi)^2}{2t}. \tag{2a}$$

Das ξ lässt sich nun leicht folgendermassen ableiten: man geht von der angenähert richtigen Gleichung (1a) aus, in der die x von der ersten Probenahme an genommen sind, und berechnet die in der bis zur ersten Probenahme verstrichenen Zeit τ umgewandelte Menge ξ auf Grund derselben zu:

$$\xi = \sqrt{2k'''\tau}. \tag{3}$$

Den so gefundenen Wert ξ setzt man in Gleichung (2a) ein und erhält eine Konstante k''. Man kann nun auf dieser richtigeren Konstante k'' fussend einen verbesserten Wert ξ' gewinnen, indem man in Gleichung (3) statt k''' k'' einführt. Mit ξ' in Gleichung (2a) bekommt man wieder einen zutreffenderen Wert für k''. Ein nochmaliges Wiederholen dieser Rechnung bedingt meist keine nennenswerte Änderung des ξ' mehr. Wir begnügten uns damit, nur das erste ξ zu berechnen, da wir den Eindruck hatten, als ob der so erhaltene Wert schon etwas zu gross sei. Möglicherweise kommt die zuerst gebildete Menge von Oxydationsprodukten bezüglich ihrer hemmenden Wirkung nicht voll zur Geltung, weil ja, wie bekannt, die ersten dünnsten Schichten eines Stoffs noch nicht die Eigenschaften der dickeren aufweisen.

Wie weit Gleichung (2a) gilt, zeigen Tabelle 7 und 8. In ihnen bedeutet t die Zeit seit dem Vermischen von Kohle und Lösung und c die jeweilige Ph.-Konzentration; die Bedeutung von m_0, v_0, c_0, τ, ξ, x und k'' wurde schon erwähnt; über k' wird später weiteres gesagt werden. Alle Zeitangaben sind in Minuten, alle Konzentrationsangaben in Millimolen i. L. Beide Versuchsreihen wurden mit der gleichen

Kohlemenge — Kohle I — angestellt, aber mit zwei verschiedenen Ph.-Präparaten. Sie lehren also einmal, dass die Reaktion bei verschiedenen Präparaten mit der gleichen Geschwindigkeit verläuft; ferner geben sie einen Begriff davon, wie weit übereinstimmend sich diese Messungen überhaupt anstellen lassen[1]).

Tabelle 7.

Kohle I.

$\theta = 25_0$. $m_0 = 0{\cdot}4$ g. $\tau = 7{\cdot}5'$. $\xi = 0{\cdot}28$. $c_0 = 11{\cdot}91$. $v_0 = 200$ ccm.

t	c	x	$x+\xi$	k''	k'
7·5	8·14	—	—	—	—
20·5	7·86	0·28	0·56	0·0076	3·8
102·5	7·27	0·87	1·15	0·0064	3·2
244	6·52	1·62	1·90	0·0074	3·7
448	5·95	2·19	2·47	0·0068	3·4
621	5·53	2·61	2·89	0·0067	3·4
1451	4·41	3·73	4·01	(0·0055)	(2·8)
					3·5

Tabelle 8.

Kohle I.

$\theta = 25°$. $m_0 = 0{\cdot}4$ g. $\tau = 8{\cdot}5'$. $\xi = 0{\cdot}29$. $c_0 = 11{\cdot}97$. $v_0 = 200$ ccm.

t	c	x	$x+\xi$	k''	k'
8·5	8·26	—	—	—	—
20·5	8·03	0·23	0·52	0·0066	3·3
101·5	7·37	0·89	1·18	0·0069	3·5
242	6·75	1·51	1·80	0·0067	3·4
397	6·23	2·03	2·32	0·0068	3·4
585	5·90	2·36	2·65	0·0060	3·0
1454	4·67	3·59	3·88	(0·0052)	(2·6)
					3·3

Ändert man die Kohlemenge m_0, so ändert sich dadurch einmal das Verhältnis $\frac{m_0}{v_0}$, das ja, wie oben S. 13 erwähnt, bei unserer Versuchsanordnung konstant bleibt, also für jede Versuchsreihe charakteristisch ist. Ferner ändert sich dadurch, wenn man etwa vom gleichen c_0 ausgeht, die adsorbierte Menge a und die Gleichgewichtskonzentration,

[1]) Es wurden übrigens mehrfach völlig gleichartige Parallelversuche angestellt, die zu dem Ergebnis führten, dass man bei den c-Werten eine Übereinstimmung bis auf etwa 0·1 Millimol erreichen kann. Die ersten kleinen Werte des x können also stark fehlerhaft sein — als Differenzen zweier wenig verschiedener Zahlen — und sie dürfen demgemäss bei der Berechnung der Konstanten nicht stark ins Gewicht fallen.

die dieser entspricht. Der letztere Umstand schien nun von geringem Belang zu sein, denn selbst wenn die Gleichgewichtskonzentration beträchtlich variierte, war die Geschwindigkeit so gut wie die gleiche, wenn nur $\frac{m_0}{v_0}$ denselben Wert hatte; dagegen änderte sich die Geschwindigkeit und zwar nahezu proportional der Kohlenmenge bzw. dem Verhältnis $\frac{m_0}{v_0}$. An Stelle der Gleichung (2) gilt also die erweiterte:

$$\frac{dx}{dt} = k' \cdot \frac{m_0}{v_0} \frac{1}{x+\xi}; \tag{4}$$

integriert:

$$k' = \frac{v_0 (x+\xi)^2}{2 m_0 t}. \tag{4a}$$

Tabelle 9 enthält noch eine vollständige Versuchsreihe mit einer anderen Kohlemenge, die schon die Übereinstimmung des Wertes k' mit den in den Tabellen 7 und 8 berechneten Werten dieser Grösse erkennen lässt. In Tabelle 10 sind die Werte von k'' und k' für eine Reihe von m_0-Werten — bei gleichem v_0 — mitgeteilt. Ist die Gleichheit der k'-Werte auch nicht gerade glänzend zu nennen, so ist doch die Proportionalität zwischen k'' und m_0 kaum zu bezweifeln.

Tabelle 9.

Kohle I.

$\Theta = 25°$. $m_0 = 0{\cdot}7$ g. $\tau = 9'$. $\xi = 0{\cdot}40$. $c_0 = 11{\cdot}97$. $v_0 = 200$ ccm.

t	c	x	$x+\xi$	k''	k'
9	5·91	—	—	—	—
22	5·52	0·39	0·79	0·014	4·0
76	5·03	0·88	1·28	0·011	3·1
202	4·09	1·82	2·22	0·012	3·5
299	3·53	2·38	2·78	0·013	3·7
512	2·95	2·96	3·36	0·011	3·2
1297	1·45	4·46	4·86	(0·0091)	(2·6)
1932	1·11	4·80	5·20	(0·0070)	(2·0)
2753	0·33	5·58	5·98	(0·0065)	(1·9)
					3·5

Tabelle 10.

Kohle I.

$\Theta = 25°$. $c_0 = 11{\cdot}91$ bzw. $11{\cdot}97$ im Fall $m_0 = 0{\cdot}2$ bzw. $0{\cdot}7$. $v_0 = 200$ ccm.

m_0	c bei der ersten Probenahme	k''	k'
0·2	10·05	0·0023	2·3
0·4	8·14	0·0070	3·5
0·7	5·91	0·012	3·5
1·0	3·89	0·011	2·2

Es ist übrigens die geringe Genauigkeit durchaus verständlich. Bei grossen Kohlemengen — schon bei 1 g — sinkt die Ph.-Konzentration infolge der Adsorption gleich so stark, dass man immer nur in kleinen Konzentrationen misst, in denen die Titrationen weniger zuverlässig werden. Bei kleinen Kohlemengen dagegen — unter 0·2 g — ist die Wirkung überhaupt klein und damit sind auch die x-Werte entsprechend unsicher. Und es geht nicht an, etwa viel längere Zeiten zu wählen; denn bei den kleinen m_0-Werten ist die adsorbierte Menge verhältnismässig grösser — die Konzentration in der Lösung ist ja grösser —, demgemäss kommt mehr und mehr der auf S. 15 erörterte Umstand in Betracht, dass wegen der stark von den Oxydationsprodukten verunreinigten Oberfläche weniger nachadsorbiert wird und diese nachträglich adsorbierte Menge dann nicht mehr ohne weiteres der umgewandelten Menge gleich gesetzt werden darf. Man könnte daran denken, von vornherein von einer grösseren Ph.-Konzentration auszugehen und so das Gebiet der verwendbaren Kohlemengen zu erweitern, aber der Ph. ist so schwer löslich, dass die benutzte Konzentration c_0 der Sättigung nahe liegt.

Um das etwa auftretende Bedenken zu zerstreuen, es könnte etwas ausmachen, daß in den Versuchen der Tabelle 10 die Ausgangskonzentration c_0 den gleichen Wert hat, sind in Tabelle 11 Versuche angeführt, in denen die Kohlemenge gleich war, aber das c_0 verschieden. Sie sind mit Kohle II angestellt, die leider nicht ganz so regelmässige Ergebnisse zeitigte wie Kohle I. Der Vorgang verlief etwa halb so schnell, die beobachteten x-Werte waren entsprechend kleiner, und dies mag vor allem daran schuld gewesen sein, dass die Konstanten stärker schwankten. Aber die Gültigkeit der Gleichung 4 war unzweifelhaft.

Tabelle 11.

Kohle II.

$\Theta = 25°$. $v_0 = 200$ ccm. $m_0 = 0·3$.

c_0	c bei der ersten Probenahme	k''	k'
6·58	2·99	0·0029	1·9
7·22	3·32	0·0026	1·7
8·72	4·69	0·0023	1·5
11·63	7·54	0·0030	2·0
			1·8

Übrigens wurden mit Kohle II eine Reihe weiterer Versuche mit anderen Kohlemengen ausgeführt, die auch zu einer Konstanten von etwa 1·8 führten.

Als schöne Bestätigung der bisherigen Ergebnisse sei noch ein Versuch ausführlicher besprochen, bei dem man erst die Kohle mit einer grösseren Menge der Oxydationsprodukte des Ph. vergiftete und den Verlauf dann erst bei neu zugesetztem Ph. verfolgte. Er wurde folgendermassen angestellt: 0·6 g der Kohle II wurde zunächst mit

200 ccm einer 11·67-millimolaren Ph.-Lösung 1343 Minuten lang geschüttelt. Man liess die Kohle dann 60 Minuten lang sich absetzen und pipettierte 100 ccm der klaren Lösung heraus; sie enthielt 2·17 Millimol Ph. i. L. Nun wurden, 1405 Minuten nach dem Anfang, wiederum 100 ccm der 11·67-millimolaren Lösung zugegeben, weitergeschüttelt und in der üblichen Weise Proben entnommen. Man könnte zunächst in Verlegenheit sein, ob man nur die in den ersten 1343 Minuten umgewandelte Menge Ph. berechnen soll oder dabei die Wartezeit von 60 Minuten mit einzuschliessen hat — in jedem Fall kommt die Schüttelzeit nach dem zweiten Zusatz bis zur ersten Probenahme hinzu. Es ist dies nun von geringer Bedeutung; denn abgesehen davon, dass die 60 Minuten nur etwa 5% der ganzen Zeit ausmachen, kommt ja nach Formel 3 nur die Wurzel aus dieser für die umgewandelte Menge in Frage. Richtiger schien es nun, doch die ganze Zeit bis zur ersten Probenahme — also 1420 Minuten — zu nehmen, da kein bündiger Grund dafür vorhanden ist, dass der Ph. nicht auch ohne Schütteln an der Kohle weiter reagiert, wenn auch vielleicht etwas weniger schnell. Die in Tabelle 12 und Fig. 3 mitgeteilten Ergebnisse bedürfen weiter keiner Erklärung mehr. Als c_0 ist die Konzentration angeführt, die sich aus der Konzentration der zurückbleibenden und der neu hinzukommenden Lösung berechnet. Aus der Figur geht hervor, dass nach dem Zusatz der frischen Lösung nicht von neuem ein starker Abfall der Konzentration eintritt; die Kohle braucht eben trotz der grösseren Konzentration — 6·92 gegen 2·17 — nur wenig Ph. mehr, um wieder im Gleichgewicht mit der Lösung zu stehen. Ein kleiner Abfall, eine grössere Nachadsorption, ist immerhin zwischen 1405 und 1420 Minuten vorhanden, ein Zeichen, dass die auf S. 15 gemachten Voraussetzungen bloss angenähert gelten; die nachadsorbierten Mengen werden also an sich immer kleiner, sie sind demgemäss nicht notwendig den umgewandelten

Tabelle 12.

Kohle II.

$\Theta = 25°$. $m_0 = 0{\cdot}6$ g. $\tau = 1420'$. $\xi = 3{\cdot}92$. $c_0 = 6{\cdot}92$. $v_0 = 200$ ccm.

t	c	x	$x+\xi$	k'
1420·5	5·80	—	—	—
1471	5·65	0·15	4·07	1·9
1678	5·30	0·50	4·42	1·9
2027	4·18	1·62	5·54	(2·5)
2718	3·75	2·05	5·97	2·2
4171	3·41	2·39	6·31	1·6
				1·9

Mengen gleich. Dies mag zum Teil mit daran schuld sein, dass die Konstanten vielfach Neigung haben, gegen Ende der Reaktion zu sinken (siehe S. 30).

Wie man sieht, stimmt die Konstante 1·9 ganz gut mit dem aus Tabelle 11 sich ergebenden Mittelwert von 1·8 überein. Eine Reihe weiterer ähnlicher Versuchsreihen hatten den gleichen Erfolg.

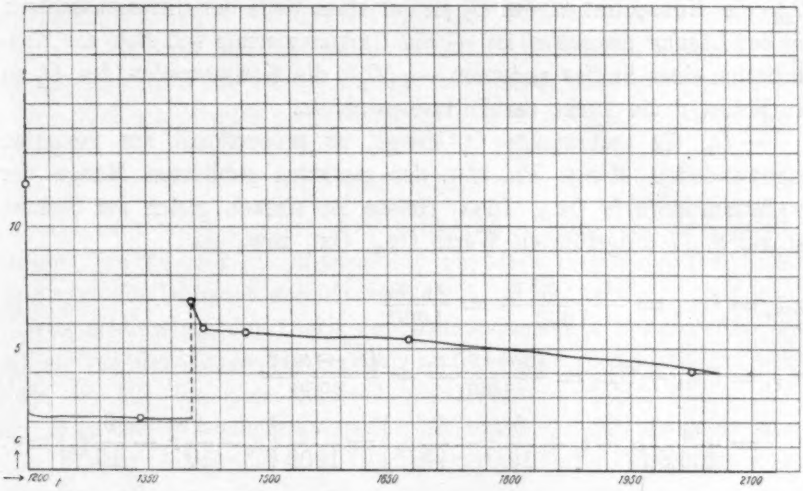


Fig. 3.

Schon die bisherigen Ergebnisse drängen zu der Auffassung, dass eine Diffusion für die Kinetik der Oxydation des Ph. an der Kohle massgebend ist. Bei Diffusionsvorgängen findet man, dass die Konzentration eines reagierenden Stoffes ohne Einfluss ist, wenn er im Überschuss vorhanden, dort auch die starke Vergiftung durch Reaktionsprodukte. Man braucht bloss an die schon erwähnte[1]) Oxydation des SO_2 zu SO_3 im Gasraum an Platin zu denken, oder an die von Bodenstein[2]) untersuchte Knallgaskatalyse an Platin bzw. die von Ernst[3]) verfolgte Knallgaskatalyse durch Pt-Sol, um ein ähnliches Verhalten zu finden.

In unserem Falle wäre also der stark adsorbierbare Ph. an der Kohle im Überschuss vorhanden, auf seine Konzentration käme es daher nicht weiter an. Massgebend für die Reaktionsgeschwindigkeit wäre die Zudiffusion des im Unterschuss anwesenden O_2, der genötigt ist, durch die

[1]) Siehe S. 1.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 725 (1903); siehe bezüglich derartiger Reaktionen Bodenstein u. Fink, Zeitschr. f. physik. Chemie **60**, 59 (1907).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 448 (1901).

Schicht von adsorbiertem Ph. und Oxydationsprodukten zu dringen, um an der Kohle rasch mit dem Ph. zu reagieren. Die Diffusionsgleichung würde also zunächst lauten:

$$-\frac{dO_2}{dt} = D \cdot \omega \frac{[(O_2)_1 - (O_2)_0]}{\delta}. \qquad (5)$$

Hier ist D die Diffusionskonstante des O_2, ω die Oberfläche der Kohle, $(O_2)_1$ die Konzentration des O_2 an der einen Seite der Diffusionsschicht, die der Lösung zugekehrt ist — die Umklammerung soll stets die Konzentration eines Stoffes andeuten —, $(O_2)_0$ die Konzentration des O_2 an der Kohle, δ die Dicke der Diffusionsschicht.

$-O_2$, die verbrauchte O_2-Menge, ist proportional der gesamten umgewandelten Menge Ph. bzw. der gesamten gebildeten Menge der Oxydationsprodukte $Ox._G$. Diese Grösse ist einfach gleich der Summe der auf S. 17 aufgeführten Werte $Ox._0$, $Ox._1$ usw., also

$$Ox._{G_0} = Ox._0 = \frac{(c_0 - c_1)\, v_0}{1000} = \frac{v_0 \cdot x_0}{1000}$$

$$Ox._{G_1} = Ox._0 + Ox._1 = \frac{(c_0 - c_1)\, v_0}{1000} + \frac{(c_1 - c_2)\, v_1}{1000}$$

$$= \frac{v_0}{1000}\left\{c_0 - c_1 + \frac{9}{10}c_1 - \frac{9}{10}c_2\right\} = \frac{v_0}{1000}\left\{c_0 - \frac{1}{10}c_1 - \frac{9}{10}c_2\right\} \text{ usw.}$$

Abgesehen von dem Wert $Ox._{G_0}$ lässt sich für die anderen $Ox._G$-Werte keine Beziehung zu den x-Werten ableiten. Aber der Unterschied zwischen den Konzentrationen c_1, c_2 usw. ist verhältnismässig so gering, dass man in erster Annäherung $\frac{1}{10}c_1 = \frac{1}{10}c_2$, $\frac{2}{10}c_2 = \frac{2}{10}c_3$ usw. setzen darf; man erhält dann

$$Ox._{G_1} = Ox._0 + Ox._1 = \frac{v_0(c_0 - c_2)}{1000} = \frac{v_0 \cdot x_1}{1000}$$

$$Ox._{G_2} = Ox._0 + Ox._1 + Ox._2 = \frac{v_0}{1000}\left\{c_0 - \frac{1}{10}c_1 - \frac{9}{10}c_2 + \frac{8}{10}c_2 - \frac{8}{10}c_3\right\}$$

$$= \frac{v_0(c_0 - c_3)}{1000} = \frac{v_0 \cdot x_2}{1000} \text{ usw.}$$

Da nun $-O_2 = \varkappa_1 Ox._G$, so ergibt sich weiter

$$-O_2 = \frac{\varkappa_1 v_0}{1000} \cdot x$$

und

$$-dO_2 = \frac{\varkappa_1 v_0}{1000} dx.$$

ω ist der Kohlenmenge m_0 proportional, also $\omega = \varkappa_2 m_0$.

$(O_2)_1$ ist die Konzentration des O_2 in der Diffusionsschicht. Sie hängt von dessen Löslichkeit λ in dieser ab, und zwar hat man, vorausgesetzt, dass der Satz von Henry gilt,

$$(O_2)_1 = \lambda (O_2)_L, \tag{6}$$

wo $(O_2)_L$ die Konzentration des O_2 in der Lösung ist. Nun ist es keineswegs notwendig, dass der genannte Satz gültig ist. Die Stoffe, die die Diffusionsschicht bilden — Schwefel und Hector'sche Base — müssen zunächst als amorph fest angesehen werden. Es ist aber bei diesen nicht ausgeschlossen, dass die gelöste Menge der Wurzel aus dem O_2-Druck bzw. der O_2-Konzentration proportional ist[1]). Man hat also vielleicht die Beziehung

$$(O_2)_1 = \lambda \cdot \sqrt{(O_2)_L}. \tag{6'}$$

$(O_2)_0$ wird man vorerst gleich Null setzen, d. h. man wird annehmen, dass dort, wo O_2 und Ph. miteinander chemisch reagieren, der Vorgang gegen die Diffusion schnell verläuft.

Was schliesslich die Dicke der Diffusionsschicht δ anbetrifft, so hängt sie von der Menge der Oxydationsprodukte und des adsorbierten Ph. ab, die auf den qcm Kohlenoberfläche bzw. auf 1 g Kohle entfallen. Man darf es vielleicht zunächst als wahrscheinlich ansehen, dass die in Wasser schwerlöslichen Oxydationsprodukte — Schwefel und Hector'sche Base — die Diffusion stärker hemmen als der Ph. Demgemäss wollen wir die Betrachtung in der Weise vereinfachen, dass wir die Wirkung des adsorbierten Ph. neben der der Oxydationsprodukte vernachlässigen[2]), und also die Dicke δ der auf das Gramm Kohle berechneten Menge der Oxydationsprodukte $\frac{\text{Ox.}_K}{m}$ proportional setzen. Von dieser letzteren Grösse hatten wir nun oben S. 17 nachgewiesen, dass sie dem x proportional ist. Das gleiche gilt demgemäss auch für das δ; also $\delta = \varkappa_3 \cdot x$.

Setzt man alle diese Beziehungen in Gleichung 5 ein, so ergibt sich

$$\frac{\varkappa_1 \cdot v_0}{1000} \frac{dx}{dt} = D \cdot \varkappa_2 m_0 \frac{\lambda \cdot (O_2)_L}{\varkappa_3 \cdot x}$$

bzw.

$$\frac{\varkappa_1 v_0}{1000} \frac{dx}{dt} = D \cdot \varkappa_2 m_0 \frac{\lambda \sqrt{(O_2)_L}}{\varkappa_3 \cdot x}.$$

---

[1]) Man denke an die Löslichkeit der Gase in flüssigen und festen Metallen nach den Untersuchungen von Sieverts und seinen Mitarbeitern.

[2]) Siehe dagegen die ganz anderen Verhältnisse auf S. 32 u. folg. bei der Oxydation der Oxalsäure an Kohle.

Man kann weiter den konstanten Ausdruck

$$\frac{1000 \cdot D \cdot \varkappa_2 \cdot \lambda}{\varkappa_1 \cdot \varkappa_3} = k \tag{7}$$

setzen und erhält dann

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{m_0}{v_0} \frac{(O_2)_L}{x} \tag{8}$$

bzw.

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{m_0}{v_0} \frac{\sqrt{(O_2)_L}}{x} \tag{8'}$$

Nun war in den bisherigen Versuchen nur bei einer O_2-Konzentration gearbeitet worden, von der man annehmen durfte, dass sie während des Versuchs konstant blieb. Es lässt sich also noch $(O_2)_L$ bzw. $\sqrt{(O_2)_L}$ in die Konstante aufnehmen $k' = k(O_2)_L$ bzw. $k' = k\sqrt{(O_2)_L}$, und man gelangt so zur Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{m_0}{v_0} \frac{1}{x}.$$

die mit Gleichung (4) identisch ist[1]). Die beobachtete Geschwindigkeitsgleichung lässt sich also zwanglos auf Grund dieser Betrachtung vom Standpunkt der Diffusion aus ableiten.

Zwei Punkte wären vor allem noch zu untersuchen: der Einfluss der O_2-Konzentration und der der Temperatur. Was den ersteren angeht, so fordert Gleichung (8), dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der O_2-Konzentration abhängig ist, sie lässt es aber dahingestellt, ob eine einfache Proportionalität vorhanden ist oder eine verwickeltere Beziehung.

Es wurden eine Reihe Messungen bei einer anderen O_2-Konzentration angestellt und zwar in einer Atmosphäre von reinem O_2. Dieser wurde aus einem Gasometer ohne weitere Vorbehandlung durch die Lösung geleitet, in der die Kohle mittels eines Innenrührers aufgewirbelt wurde. Sonst wurden die Versuche ebenso ausgeführt, wie es früher S. 8 beschrieben wurde. Tabelle 13 enthält eine vollständige Versuchsreihe dieser Art.

Eine andere Reihe gab bei guter Konstanz $k' = 3{\cdot}7$, einige weitere

[1]) Sie unterscheidet sich allerdings dadurch, dass in Gleichung (4) $x + \xi$ im Nenner steht. Das hat aber, wie oben ausgeführt, besondere Gründe: man kann ja das x nicht vom Anfangspunkt der Reaktion rechnen, weil die Abnahme infolge der Adsorption zu berücksichtigen ist. In den theoretischen Betrachtungen wurde, wie auch schon angemerkt, einfachheitshalber so gerechnet, als könnte man die x ohne Umweg vom Anfangspunkt an berechnen; die x hier wie auf S. 16—17 sind dem $x + \xi$ gleich.

Tabelle 13.

Versuche im O_2-Strom; Kohle II.

$\Theta = 25°$. $m_0 = 0{\cdot}5$ g. $\tau = 5'$. $\xi = 0{\cdot}27$. $c_0 = 11{\cdot}58$. $v_0 = 200$ ccm.

t	c	x	$x+\xi$	k'
5	4·75	—	—	—
15·5	4.30	0·45	0·72	(6·7)
55	3·94	0·81	1·08	4·2
179	3·15	1·60	1·87	3·9
336	2·32	2·43	2·70	4·3
543	1·82	2·93	3·20	3·8
676	1·47	3·28	3·55	3·7
				4·0

Reihen bei merklich schlechterer Konstanz etwas höhere Werte — etwa 4·7 —. Der Wert 4·0 dürfte wohl am meisten Vertrauen verdienen.

Die Geschwindigkeit nimmt also in einer O_2-Atmosphäre beträchtlich zu, denn für Kohle II ergab sich ja beim O_2-Druck der Luft nach Tabelle 11 ein Wert der Konstanten von ungefähr 1·8. Aber sie steigt offenbar nicht proportional zu dem O_2-Druck und damit zu der O_2-Konzentration der Lösung, sondern eher proportional zu der Wurzel; es gilt also Gleichung (8'). In der Tabelle 14 findet sich neben k' noch

$$k = \frac{k'}{\sqrt{(O_2)_L}}.$$

Tabelle 14.

Kohle II.

$(O_2)_{L1}$ bzw. der proportionale O_2-Druck in Atmosphären	k'	$k = \frac{k'}{\sqrt{(O_2)_L}}$
0·208	1·8	3·9
1·000	4·0	4·0

Es lässt sich also der Verlauf der Oxydation des Ph. an der Kohle weitgehend durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{m_0}{v_0}\frac{\sqrt{(O_2)_L}}{x+\xi}, \tag{9}$$

integriert

$$k = \frac{v_0}{2m_0 t}\frac{(x+\xi)^2}{\sqrt{(O_2)_L}} \tag{9a}$$

wiedergegeben.

Man könnte fragen, wie weit bei den früheren Versuchsreihen der O_2-Druck wirklich konstant dem der Luft entsprochen hat. Eine Überschlagsrechnung ergibt, dass kein grosser Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstante selbst durch eine Änderung desselben hervorgebracht werden könnte. In den 200 ccm der meistge-

brauchten 11·6-millimolaren Ph.-Lösung waren 0·3525 g Ph. enthalten, die 0·03706 g O_2 zur Oxydation verbrauchten. Es standen in der 500 ccm fassenden Flasche etwa 0·08 g zur Verfügung. Der O_2-Druck könnte bestenfalls auf die Hälfte abnehmen, die Geschwindigkeitskonstante betrüge bei dem halben Druck für Kohle II 1·3 — statt 1·8; dies würde aber gerade nur ausserhalb der erreichten Versuchsgenauigkeit fallen. Nun wird aber sicher durch das häufige Öffnen der Flaschen der O_2 zum Teil immer wieder nachgeliefert; es ist also kaum wahrscheinlich, dass der tatsächliche wirksame O_2-Druck merklich von dem in der Luft vorhandenen abweicht. Um dies doch noch unmittelbar zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe angestellt, bei der Luft statt des O_2 durch die Lösung geleitet wurde; die Konstante ergab sich bei Kohle II zu 2·1. Der Wert liegt etwas höher als 1·8; aber in Tabelle 11 findet sich z. B. auch ein Wert 2·0. Man hat also keinen Anlass, die vorangehenden Betrachtungen nennenswert abzuändern.

Was den Einfluss der Temperatur anbetrifft, so lässt Gleichung (9a) darüber keinen unmittelbaren Schluss zu. Wäre die Konstante k' einfach der Diffusionskonstanten D proportional, so wäre zu erwarten, dass die Temperaturabhängigkeit der Reaktion gering sein würde. Aber Gleichung (7) zeigt, dass k' von einer Reihe von Grössen abhängt, von denen ausser D vor allem auch λ, die Löslichkeit des O_2 in der Diffusionsschicht, von der Temperatur beeinflusst wird, ohne dass man von vornherein weiss, in welchem Sinn und welchem Betrage.

Es wurden mehrere Versuchsreihen bei 0° und 35° ausgeführt, über die nichts Besonderes bemerkt zu werden braucht. Je eine mag angeführt werden.

Parallelversuche stimmten mit diesen befriedigend überein.

Der Temperatureinfluss ist also nicht klein, er entspricht ungefähr dem bei chemischen Reaktionen beobachteten, $\frac{k'_{35^0}}{k'_{25^0}} = 2{\cdot}3$. Wir möchten aber darin doch keinen Widerspruch zu der Auffassung des Vorgangs als

Tabelle 15.

Kohle I.

$\Theta = 0^0$. $m_0 = 0{\cdot}4$ g. $\tau = 8{\cdot}4'$. $\xi = 0{\cdot}10$. $c_0 = 8{\cdot}24$. $v_0 = 200$ ccm.

t	c	x	$x+\xi$	k'
8·4	4·73	—	—	—
20·9	4·63	0·10	0·20	(0·48)
72·2	4·48	0·25	0·35	(0·42)
193·6	4·29	0·44	0·54	0·38
503	4·03	0·70	0·80	0·32
1315	3·51	1·22	1·32	0·33
2866	2·89	1·84	1·94	0·33
4417	2·51	2·22	2·32	0·30
7289	1·90	2·83	2·93	0·29
				0·32

Tabelle 16.

Kohle I.

$\Theta = 35°$. $m_0 = 0{\cdot}4$ g. $\tau = 8{\cdot}5'$. $\xi = 0{\cdot}45$. $c_0 = 11{\cdot}75$. $v_0 = 200$ ccm.

t	c	x	$x+\xi$	k'
8.5	8·17	—	—	—
25·5	7·74	0·43	0·88	7·6
76·5	7·08	1·09	1·54	7·7
196	6·07	2·10	2·55	8·3
392	5·04	3·13	3·58	8·2
550	4·49	3·68	4·13	7·7
1635	2·83	5·34	5·79	(5·1)
1835	2·67	5·50	5·95	(4·8)
				7·9

einer Diffusion sehen. Wie eben ausgeführt wurde, lassen die bisherigen Betrachtungen keinen eindeutigen Schluss auf die Temperaturabhängigkeit zu, und es ist durchaus möglich, dass die Abhängigkeit des λ von der Temperatur derartig ist, dass sie im Verein mit der des D von der Temperatur gerade einen so viel grösseren Wert ergibt. Jedenfalls würde man auf ganz andere Schwierigkeiten stossen, wenn man umgekehrt vorginge: auf Grund der Temperaturabhängigkeit eine chemische Reaktion forderte, und nun versuchen würde, von diesem Standpunkt aus die Unabhängigkeit von der Ph.-Konzentration, die umgekehrte Proportionalität zu der umgewandelten Menge usw. abzuleiten. Übrigens zeigt die mehrfach herangezogene Oxydation des SO_2 zu SO_3 an Pt, die unserer Reaktion in so vieler Hinsicht ähnlich ist[1]), gleichfalls einen Temperaturkoeffizienten, der merklich grösser ist, als man ihn auf Grund eines Diffusionsvorganges erwarten würde; auch dort wird dies von Bodenstein und Fink damit erklärt, dass nicht bloss die Diffusionskonstante in die Geschwindigkeitskonstante eingeht, sondern u. a. auch die Löslichkeit des O_2 in der Diffusionsschicht.

Die zahlenmässige Abhängigkeit lässt sich hier wie bei vielen chemischen Reaktionen durch die Formel von Arrhenius

$$\ln k' = -\frac{A}{T} + B$$

wiedergeben, wie aus Tabelle 17 hervorgeht.

Diese Formel ist nicht so einseitig für chemische Reaktionen charakteristisch, dass man etwa aus ihrer Gültigkeit Schlüsse zugunsten einer rein chemischen Deutung des Vorganges ziehen dürfte.

Dass die Oxydation des Ph. an der Kohle auch bei 0° regelmässig

[1]) Siehe S. 1.

Tabelle 17.

Kohle I.

$A = 7742$. $B = 27{\cdot}213$.

Θ	T	k' (beob.)	k' (ber.)
0°	273	0·32	0·32
25°	298	3·5	3·4
35°	308	7·9	8·0

verläuft, widerlegt den Einwand, den man etwa erheben könnte, dass die beobachtete Reaktion vielleicht auf einer Bakterienwirkung beruhe.

Alles in allem geben die bisherigen Betrachtungen wohl ein folgerichtiges und geschlossenes Bild der beobachteten Reaktion. Weniger befriedigend ist die Konstanz der Konstanten an sich. Die Schwierigkeiten, die die Genauigkeit der Messungen gefährden können, sind schon mehrfach erwähnt worden: u. a. Ungleichmässigkeit der Kohle, Unsicherheit der ersten Werte als Differenzen zweier wenig verschiedener Zahlen. Eine Störung, die, wie schon bemerkt, immer wieder auffällt, ist die Abnahme der Konstanten gegen Ende der Reaktion. An einer etwaigen Abnahme der O_2-Konzentration dürfte dies kaum liegen. Einmal sollte diese nach dem auf S. 27—28 Gesagten nicht so gross sein; dann war auch eine kaum minder grosse Abnahme bei den auf S. 27—28 besprochenen Versuchen zu bemerken, bei denen O_2 bzw. Luft durch die Lösung geleitet wurde. Wahrscheinlich beruht sie doch darauf, dass beim Probenehmen die Kohle sich schneller, als angenommen wurde, absetzt, und man daher Lösung und Kohle nicht ganz gleichmässig abpipettiert[1]). Zugunsten dieser Auffassung spricht die Tatsache, dass bei Versuchen in Einzelgläsern, bei denen nicht bloss das Verhältnis $\frac{m_0}{v_0}$, sondern auch die Kohlemenge m_0 streng konstant bleibt, eine derartige Abnahme der Konstanten gegen Ende der Reaktion so gut wie gar nicht vorhanden ist. Diese Messungen wurden in Gläsern mit eingeschliffenen Stopfen ausgeführt, die etwa 100 ccm fassten und an einer Welle im Thermostaten gedreht werden konnten; von Zeit zu Zeit wurde der Inhalt eines Gläschens in der üblichen Weise abfiltriert und titriert. Tabelle 18 enthält eine dieser Versuchsreihen.

Tabelle 18.

Kohle II.

$\Theta = 25°$. $m_0 = 0{\cdot}1$ g. $\tau = 20'$. $\xi = 0{\cdot}29$. $c_0 = 11{\cdot}77$. $v_0 = 40$ ccm.

t	c	x	$x + \xi$	k'
20	4·38	—	—	—
88	4·04	0·34	0·63	(0·9)
169	3·68	0·70	0·99	1·2
312	3·30	1·08	1·37	1·2
665	2·70	1·68	1·97	1·2
1351	1·69	2·69	2·98	1·3
1751	1·45	2·93	3·22	1·2
				1·2

[1]) Siehe aber auch das auf S. 23 geäusserte Bedenken. Ferner könnte die Vernachlässigung in der Rechnung (siehe S. 24) gegen Ende des Verlaufs im glei-

Der Wert der Konstanten 1·2 liegt deutlich unter dem Mittelwert für Kohle II, 1·8. Dies rührt aber wohl daher, dass die Gläser während der Dauer des Versuchs verschlossen bleiben, und somit kein O_2 nachgeliefert wird. Eigentlich möchte man daher ein Sinken der Konstanten erwarten. Aber nach dem, was auf S. 27—28 auseinandergesetzt wurde, ist doch das Sinken infolge der Änderung der O_2-Konzentration so gering, dass es wohl möglich ist, dass die Schwankungen der Konstanten es verdecken und nur ein kleinerer Mittelwert herauskommt. Um die Genauigkeit der Messungen zu erhöhen, wäre es jedenfalls zweckmässig, in Einzelgläsern zu arbeiten bei gleichzeitigem Durchleiten von Luft bzw. O_2.

Nach zwei Richtungen vor allem läge es nahe, diese Versuche auszudehnen. Einmal wäre zu prüfen, wie weit andere Stoffe vergiftend wirken; etwa die Urethane, die ja nach O. Warburg[1]) bei der Oxydation der Oxalsäure an Kohle durchaus gemäss ihrer Adsorbierbarkeit hemmen. Weiter wäre zu untersuchen, ob man vielleicht mit Kohlesolen, wie sie neuerdings Sabbatani[2]) hergestellt hat, eine ähnliche Beschleunigung der Oxydation des Ph. erzielen kann.

4. Die Kinetik der durch Blutkohle beschleunigten Oxydation der Oxalsäure.

Wie oben S. 1 erwähnt, hat O. Warburg die Kinetik der Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle verfolgt. Diese Versuche wurden von einem wesentlich anderen Standpunkte aus angestellt, und Warburg hat deshalb den zeitlichen Verlauf nicht im einzelnen durchgerechnet. Es schien von Wert, dies nachzuholen und zu prüfen, wie weit etwa die Ergebnisse den unseren ähneln.

Die Versuchsanordnung Warburgs unterschied sich beträchtlich von der unsrigen. Eine gewogene Kohlemenge wurde mehrfach mit frischen Mengen der Oxalsäurelösung geschüttelt, bis sie mit dieser im Gleichgewicht stand. Dann wurde die so gesättigte Kohle in der Oxalsäurelösung in einer O_2-Atmosphäre bei konstanter Temperatur geschüttelt, und die zeitliche Abnahme des O_2-Volumens manometrisch verfolgt. Die Ergebnisse sind nur zum Teil in Zahlen mitgeteilt, meist bloss im Bilde; wir haben in diesen letzteren Fällen die Zahlenwerte aus den Zeichnungen abgelesen, was nicht mit grosser Genauigkeit möglich war. Die Reaktion, um die es sich handelt, lässt sich durch die Gleichung:

$$2\,(COOH)_2 + O_2 = 2\,H_2O + 4\,CO_2$$

wiedergeben.

chen Sinne von Einfluss sein. Dies Bedenken würde gleichfalls bei den Versuchen in Einzelgläsern wegfallen.

[1]) Loc. cit.; siehe auch die nachfolgenden Ausführungen.

[2]) Kolloidzeitschr. **14**, 29 (1914).

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den verschiedenen massgebenden Umständen ist auch hier recht ungewöhnlich. Die Kurven, die mit der Zeit als Abszisse, dem von der Oxalsäure an der Kohle aufgenommenen O_2-Volumen als Ordinate erhalten werden, sind nahezu gerade Linien; sie neigen allerdings dazu, zunehmend mehr konvex gegen die Abszissenachse anzusteigen. Es sieht also so aus, als ob die Geschwindigkeit mit sinkender Oxalsäurekonzentration zunimmt, und dies ist tatsächlich der Fall: Versuche mit verschieden grosser Anfangskonzentration der Oxalsäure ergaben, dass die Geschwindigkeit mit steigender Oxalsäurekonzentration merklich abnimmt.

Eine derartige eigentümliche Hemmung drängt wieder dazu, das Augenmerk auf etwaige Diffusionsvorgänge zu richten. Die Endprodukte können in diesem Fall kaum in grösserem Umfang am Aufbau der Diffusionsschicht beteiligt sein. Es handelt sich ja nur um H_2O und CO_2; ersteres verdünnt das Lösungsmittel, letzteres dürfte sich weitgehend lösen, jedenfalls kaum irgendwie als hemmend in Betracht kommen. Aber die Oxalsäure selbst, die an der Kohle stark adsorbiert ist, muss auch in erster Linie die Diffusionsschicht bilden. Man könnte sich also sehr wohl folgende Vorstellung machen: an der Kohle reagieren Oxalsäure und O_2 sehr schnell, und zwar ist die Oxalsäure im Überschuss vorhanden; der zeitliche Verlauf wird wiederum durch die Nachdiffusion des im Unterschuss vorhandenen O_2 beherrscht, der die aus Oxalsäure bestehende Diffusionsschicht zu durchdringen hat. Die Dicke dieser Schicht hängt von der Menge der adsorbierten Oxalsäure ab.

Man muss also wiederum von Gleichung (5) auf S. 24 ausgehen:

$$-\frac{dO_2}{dt} = D \cdot \omega \frac{(O_2)_1 - (O_2)_0}{\delta}.$$

$-dO_2$, die Abnahme des O_2-Volumens bzw. der O_2-Menge, ist proportional der Abnahme der Oxalsäuremenge bzw., da das Volumen konstant ist, proportional der Abnahme der Oxalsäurekonzentration $-dc$; also:

$$-dO_2 = -\varkappa_1 dc.$$

ω ist der Kohlemenge proportional, die während des Versuchs konstant blieb und auch in den verschiedenen Versuchsreihen stets die gleiche war. ω geht demgemäss in die Konstante ein.

Bezüglich der O_2-Konzentration in der Diffusionsschicht, die der Lösung zugekehrt ist, können wir genau die gleichen Betrachtungen anstellen wie auf S. 25. Es ist also $(O_2)_1 = \lambda (O_2)_L$[1]. Letztere Grösse

[1]) Auf die Frage einzugehen, ob man etwa Proportionalität zur Wurzel aus

ist dem O_2-Druck proportional, und diesen kann man in diesen Versuchen als konstant ansehen. Demgemäss geht auch $\lambda.(O_2)_L$ in die Konstante ein.

$(O_2)_0$ ist wiederum Null, da die Reaktion an der Kohlenoberfläche rasch gegenüber der Diffusion verlaufen soll.

δ, die Dicke der Diffusionsschicht, ist der adsorbierten Oxalsäuremenge a proportional. Für diese gilt die Adsorptionsisotherme $a = \alpha c^{\frac{1}{n}}$. Folglich $\delta = \varkappa_2 c^{\frac{1}{n}}$.

Setzt man dies alles in (5) ein und vereinigt, was konstant ist, so ergibt sich:

$$-\frac{dc}{dt} = k' \frac{1}{c^{\frac{1}{n}}}. \tag{10}$$

Integriert man und führt den Wert für die Integrationskonstante ein, so erhält man:

$$\left(1 + \frac{1}{n}\right) k' = k = \frac{1}{t} \left\{ c_0^{1+\frac{1}{n}} - c^{1+\frac{1}{n}} \right\}. \tag{10a}$$

Für das Prüfen dieser Formel ist es misslich, dass Warburg nicht die Adsorptionsisotherme der Oxalsäure für sein Kohlepräparat bei der von ihm berücksichtigten Temperatur aufgenommen hat; es fehlt daher der Wert für das $\frac{1}{n}$. Dem lässt sich aber dadurch abhelfen, dass man den von Freundlich und Masius[1]) gefundenen Wert $\frac{1}{n} = 0{\cdot}45$ für die Adsorption von Oxalsäure an Merckscher Blutkohle bei Zimmertemperatur benutzt. Meist unterscheiden sich verschiedene Kohlepräparate in dieser Hinsicht nur wenig, und auch der Einfluss der Temperatur ist bekanntlich gering.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Prüfung der Gleichung (10a). Die Zeit t und die Abnahme des O_2-Volumens wurden unmittelbar aus den Warburgschen Figuren abgelesen. Die jeweiligen Oxalsäurekonzentrationen c wurden aus den letztgenannten Werten abgeleitet: auf Grund der auf S. 31 erwähnten Reaktionsgleichung ergab sich die dem verschwundenen O_2 entsprechende Menge Oxalsäure; diese wurde von der in den 1·5 ccm der Versuchslösung von vornherein

---

der O_2-Konzentration einzusetzen hat, scheint hier vorerst unnötig, da keine Versuche bei verschiedenem O_2-Druck angestellt wurden.

[1]) van Bemmelen-Festschrift, S. 91 (1910).

vorhandenen Menge abgezogen, und dann alles auf Millimol i. L. umgerechnet.

Tabelle 19.

Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle.

$\Theta = 38°$. Kohlemenge 0·090 g. Flüssigkeitsvolumen 1·5 ccm.

t in Minuten	Die verschwundenen cmm O_2	c Millimol i. L.	k
0	—	8·000	—
30	40	5·931	0·24
60	90	3·300	0·24
90	144	0·547	0·22
			0·23

Tabelle 20.

Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle.

$\Theta = 38°$. Kohlemenge und Flüssigkeitsvolumen wie in Tabelle 19.

t in Minuten	Die verschwundenen cmm O_2	c Millimol i. L.	k
0	—	16·00	—
30	36	14·11	0·31
60	78	11·92	0·32
90	130	9·21	0·34
			0·32

Tabelle 21[1]).

Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle.

$\Theta = 38°$. Kohlemenge und Flüssigkeitsvolumen wie in den Tabellen 19 und 20.

t in Minuten	Die verschwundenen cmm O_2	c Millimol i. L.	k
0	—	32·00	—
30	18	31·06	0·21
60	50	29·39	0·29
90	92	27·18	0·35
			0·28

Die Übereinstimmung lässt offenbar zu wünschen übrig. Aber man muss bedenken, dass die Messungen schwierig sind, und die Zahlen sich nur mässig genau aus den Figuren ableiten lassen; dann vor allem, dass sich die Anfangskonzentration der Oxalsäure um 400 % ändert, die Konstante ohne Gang doch nur um 40 %, und dabei wird die unvermutete Tatsache wiedergegeben, dass die Geschwindigkeit mit

[1]) Die grosse Ungenauigkeit der k-Werte rührt wohl daher, dass die Änderungen der c klein sind, die nach (10a) berechneten k-Werte werden als Differenzen zweier wenig verschiedener Grössen unsicher.

sinkender Oxalsäurekonzentration zunimmt, einfach weil die Dicke der Diffusionsschicht geringer wird[1]).

Eine willkommene Bestätigung dieser Auffassung bringen nun auch die Versuche, bei denen die Reaktion durch Urethane vergiftet wird; dies war ja, wie oben S. 2 erwähnt, der Kernpunkt der Warburgschen Untersuchung. Gemäss den bisherigen Betrachtungen ist dies folgendermassen zu deuten: die Urethane beteiligen sich neben der Oxalsäure an dem Aufbau der Diffusionsschicht. Die Hemmung, die von ihnen bewirkt wird, kann man zunächst als um so grösser annehmen, je grösser ihre Menge in der Diffusionsschicht ist, je grösser demgemäss ihre adsorbierte Menge. Warburg teilt zahlenmässig die sogenannte prozentische Hemmung mit; ist p das ohne Urethan in einer gegebenen Zeit — zwei Stunden — verschwundene Volumen O_2, q das gleiche mit Urethan, so ist die prozentische Hemmung:

$$H = 100 \cdot \frac{p - q}{p}.$$

H sollte der adsorbierten Menge des Urethans a_u proportional sein, und wenn für diese die Adsorptionsisotherme $a_u = \alpha_u \cdot c_u^{\frac{1}{n}}$ gilt, so hat man schliesslich auch $H = h c_u^{\frac{1}{n}}$, wo h eine Konstante ist. c_u ist die Konzentration des Urethans in der Lösung nach der Adsorption. Warburg hat diese leider nicht gemessen, sondern teilt nur die betreffenden Anfangskonzentrationen an Urethan c_{0u} mit. Aber glücklicherweise

[1]) Eine Reaktion, bei der gleichfalls die Geschwindigkeit mit wachsender Konzentration des einen reagierenden Stoffs abnimmt, ist die von Bodenstein u. Ohlmer [Zeitschr. f. physik. Chemie **53**, 166 (1905)] untersuchte Reaktion zwischen CO und O_2 mit Quarzglas als Katalysator. Die Geschwindigkeit ist der O_2-Konzentration proportional, der des CO umgekehrt proportional und unabhängig von der CO_2-Konzentration. Man kann eine Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{a - x}{b - x} \quad \text{bzw. besser} \quad \frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{m + a - x}{n + b - x}$$

anwenden; hier ist a die Anfangskonzentration von O_2, b die an CO, k, m und n sind Konstanten. Dieser Verlauf lässt sich gleichfalls ganz gut folgendermassen deuten: CO ist durch eine Adsorption immer im Überschuss an Quarzglas, O_2 diffundiert wieder durch die CO-Schicht hindurch; deshalb ist die Geschwindigkeit der ersten Potenz des O_2 proportional. Die Schichtdicke wächst mit der CO-Konzentration. Dass nicht gemäss der Adsorptionsisotherme $(b - x)^{\frac{1}{n}}$ im Nenner steht, rührt vielleicht daher, dass bei der höheren Reaktionstemperatur, etwa 300°, der Wert von $\frac{1}{n}$ nahezu gleich 1 ist.

sind die von ihm verwendeten Konzentrationen ziemlich gross, so dass man in erster Annäherung annehmen darf, die Gleichgewichtskonzentration unterscheide sich nicht so stark von der Anfangskonzentration. Wir prüfen also die Gleichung $H = h\, c_{0u}^{\frac{1}{n}}$, die, wie die nachfolgenden Tabellen zeigen, eine recht befriedigende Übereinstimmung ergibt.

Tabelle 22.

Hemmung durch Methylurethan.

$h = 56{\cdot}05.\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}2190.$

c_{u_0} (Mol i. L.)	H (beob.)	H (ber.)
0·06662	34	31
0·6662	46	51
1·3324	60	60

Tabelle 23.

Hemmung durch Äthylurethan.

$h = 72{\cdot}92.\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}1872.$

c_{u_0}	H (beob.)	H (ber.)
0·05613	42	42
0·5613	65	65
1·1226	76	75

Tabelle 24.

Hemmung durch Propylurethan.

$h = 111{\cdot}6.\ \frac{1}{n} = 0{\cdot}1790.$

c_{u_0}	H (beob.)	H (ber.)
0·004851	41	43
0·04851	72	65
0·4851	92	98

Dass seine Ergebnisse der Traubeschen Regel genügen, hebt schon Warburg hervor. Eine quantitative Prüfung derselben ist vielleicht nicht unerwünscht. In der Tabelle 25 sind die Werte H für ein $c_{0u} = 0{\cdot}3162$ Mol i. L. angegeben; ferner die Verhältnisse $\frac{H_{\text{Äthylurethan}}}{H_{\text{Methylurethan}}}$ und $\frac{H_{\text{Propylurethan}}}{H_{\text{Äthylurethan}}}$. Zum Vergleich sind für dieselbe Konzentration die von Blutkohle adsorbierten Mengen von Ameisen-, Essig- und Propionsäure aufgeführt[1]) und die entsprechenden Verhältnisse. Es fehlen näm-

[1]) Siehe Freundlich, Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 398—399 (1906).

lich leider noch ausgedehntere Messungen der Adsorption von Urethanen durch Blutkohle; aber bekanntlich ist gemäss der Regel von Traube für die verschiedenen homologen Reihen das Verhältnis der betreffenden kapillarchemischen Grösse nur wenig verschieden.

Tabelle 25.

Stoff	H	Verhältnis der H-Werte
Methylurethan	41·88	
Äthylurethan	58·75	$\frac{H_{\text{Äthylurethan}}}{H_{\text{Methylurethan}}} = 1{\cdot}40$
Propylurethan	87·70	$\frac{H_{\text{Propylurethan}}}{H_{\text{Äthylurethan}}} = 1{\cdot}49$

Stoff	a Millimol pro g Kohle	Verhältnis der a-Werte
Ameisensäure	1·41	
Essigsäure	1·69	$\frac{a_{\text{Essigsäure}}}{a_{\text{Ameisensäure}}} = 1{\cdot}20$
Propionsäure	2·29	$\frac{a_{\text{Propionsäure}}}{a_{\text{Essigsäure}}} = 1{\cdot}36$

Warburg hat den Temperaturkoeffizienten der Oxydation der Oxalsäure an Blutkohle zu 2·1 bestimmt. Dass der Wert wieder grösser ist als der Temperaturkoeffizient der Diffusion, ist nach den Betrachtungen auf S. 29, die auch hier gelten bleiben, durchaus möglich und keineswegs im Widerspruch mit der Deutung des Vorgangs als einer Diffusion.

Es lässt sich also auch die durch Kohle beschleunigte Oxydation der Oxalsäure als Diffusion durch die Schicht eines adsorbierten Stoffs befriedigend erklären, obwohl der zeitliche Verlauf einen ganz anderen Charakter hat als bei der Oxydation des Ph. an Blutkohle.

5. Die Kinetik der Oxydation des Phenylthioharnstoffs an Kohle in Beziehung zur Kinetik der Enzymreaktionen.

Wenn man es mit Reaktionen im heterogenen System zu tun hat, wie den hier betrachteten, von Kohle beschleunigten Vorgängen, so liegt ein Vergleich mit dem zeitlichen Verlauf biologischer Vorgänge immer nahe. Warburg hat ja, wie S. 2 erwähnt wurde, nachgewiesen, dass die Hemmung der Oxydation an roten Blutkörperchen durch Urethane genau so von der Traubeschen Regel beherrscht wird, wie die Hemmung der Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle durch Urethane. Auch an Enzymreaktionen wird man denken dürfen, denn bei diesen handelt es sich gleichfalls in vielen Fällen um Reaktionen

im heterogenen System: sind doch die Enzyme selbst entweder kolloid gelöst, oder sie sind gar nicht vom Gewebe getrennt, und dieses letztere kommt unmittelbar als zweite Phase in Frage.

Es ist nun bemerkenswert, dass der bei unserer Oxydation des Ph. an Kohle beobachtete zeitliche Verlauf weitgehend dem entspricht, der in der Kinetik der Enzymreaktionen als Schützsche Regel bekannt ist. Diese gilt vielfach für proteolytische Fermente wie Pepsin[1]) u. a., aber auch für Lipasen[2]), Diastasen[3]) u. a. m. Meist drückt man die genannte Regel in der Form aus: die unter dem Einfluss des Enzyms umgesetzte Menge des reagierenden Stoffs — x — ist der Wurzel aus der Zeit t und der Wurzel aus der Enzymmenge E proportional, also:

$$x' = \frac{x}{\sqrt{E.t}}. \tag{11}$$

Bei der Verdauung des Eiweisses durch Pepsin entspricht also E der Pepsinmenge, x der in Albumosen und Peptone umgewandelten Eiweissmenge. Es ist dabei zu bemerken, dass die Messungen im allgemeinen so angestellt sind, dass während einer Versuchsreihe das Volumen der Flüssigkeit und die Enzymmenge konstant bleiben; der Einfluss der letzteren ist aus Versuchen abgeleitet, in denen die Anfangsmengen an Enzym verschieden waren.

Quadriert man Gleichung (11), so erhält man:

$$(x')^2 = \varkappa = \frac{x^2}{E.t}. \tag{11'}$$

Diese vergleiche man mit Gleichung (4a) auf S. 20:

$$k' = \frac{v_0 (x+\xi)^2}{2 m_0 t}$$

und man erkennt die völlige Übereinstimmung. Wie gesagt, bleibt das Flüssigkeitsvolumen im Falle der Enzymreaktionen konstant, also auch das v_0 in unserer Gleichung; es entspricht demnach der Ausdruck $\frac{2k'}{v_0}$ dem $\varkappa$; $x+\xi$, die umgewandelte Ph.-Menge, entspricht der umgewandelten Eiweissmenge x, und die Kohlemenge m_0 der Enzymmenge E. Vorauszusetzen wäre, dass das Pepsin als zweite Phase anwesend ist, also etwa in kolloider Lösung, dem wohl nach den Eigenschaften dieses Enzyms nichts im Wege steht.

[1]) Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme, S. 125 u. folg.
[2]) Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme, S. 106.
[3]) Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme, S. 113.

Wir möchten hier nicht weiter im einzelnen auf diesen Vergleich eingehen. Einmal ist in dem eben berührten Beispiel insofern ein Unterschied vorhanden, als das Eiweiss kolloid gelöst ist, der Ph. dagegen richtig gelöst. Dann hatten wir bisher auch zu wenig Gelegenheit, eigene Erfahrungen auf diesem Gebiete zu sammeln, und wir fühlen uns daher den sehr mannigfachen Erscheinungen desselben gegenüber in unserem Urteil nicht sicher genug. Wohl aber kommt es uns darauf an, mit aller Entschiedenheit zu betonen, dass man unserer Ansicht nach bei den Enzymreaktionen die Diffusion in weit höherem Masse berücksichtigen sollte, als es meist geschieht. Die Anschauung, dass man zur Erklärung des zeitlichen Verlaufs der Enzymreaktionen Vorgänge im heterogenen System heranziehen muss, gewinnt mit vollem Recht immer mehr an Boden. Es sei nur z. B. an die bemerkenswerte Darstellung der Enzyme in Hedins „Grundzüge der physikalischen Chemie in ihrer Beziehung zur Biologie[1])“ hingewiesen. Hedin betrachtet so gut wie durchweg das kolloid gelöste Enzym als zweite Phase, zieht die Adsorption des Substrats an dieser in Betracht und, wenn dieses selbst kolloid ist, denkt er an die meist nichtumkehrbaren Adsorptionsverbindungen zwischen zwei Kolloiden. Aber die Diffusion durch Adsorptionsschichten berücksichtigt er kaum, sondern bevorzugt die Auffassung, dass sich Enzym und Substrat rasch vereinigen, und der zeitliche Verlauf durch die langsam verlaufende chemische Reaktion bedingt wird, die sich in diesem System von Adsorbens und adsorbiertem Stoff abspielt; das Enzym wird infolge dieses chemischen Vorgangs immer wieder frei, um von neuem Substrat aufnehmen zu können.

Ohne diese Möglichkeit irgendwie leugnen zu wollen, könnte man doch auch an die andere denken: die chemische Reaktion vollzieht sich am Enzyme gleichfalls schnell, aber Ausgangsstoffe wie Reaktionsprodukte bilden an dessen Oberfläche Diffusionsschichten, und die langsame Diffusion eines oder mehrerer der reagierenden Stoffe durch diese Schichten hindurch bedingt den zeitlichen Verlauf des Vorgangs.

Vielfach scheint die Ansicht zu herrschen, dass man nur dann einen Diffusionsvorgang ins Auge zu fassen hat, wenn die Reaktion einen kleinen Temperaturkoeffizienten besitzt und sie in wenig spezifischer Weise von anderen anwesenden Stoffen beeinflusst wird. Dies ist aber bloss richtig, wenn sich die Diffusionsschicht nicht durch die Gegenwart der Ausgangsstoffe und der entstehenden Reaktionsprodukte ändert, sondern für die ganze Dauer der Reaktion wesentlich aus dem Medium besteht, in dem sich der Vorgang abspielt. Beispiele dieser Art

[1]) Im Verlag von J. F. Bergmann, Wiesbaden, 1915.

sind z. B. die Vereinigung von H_2 und O_2 zu H_2O an kolloidem Pt[1]) oder der Zerfall des H_2O_2 an kolloidem Pt bzw. noch besser an Pt-Mohr[2]); das Reaktionsprodukt H_2O bedingt ja nur eine Vermehrung des Lösungsmittels. In der Tat ist in diesen beiden Fällen der Temperaturkoeffizient klein. Klein ist er demgemäss auch für die Zersetzung des H_2O_2 durch Katalasen[3]), und wenn Euler[4]) schreibt: „Die Katalase folgt den theoretisch einfachsten Formeln und Beziehungen mit so grosser Annäherung, wie nur wenig andere Enzyme", so möchten wir das eben darauf zurückführen, dass bei ihr die Diffusionsschicht so gut wie unverändert aus Wasser besteht, und dass dies eine ausserordentliche Vereinfachung in jeder Hinsicht bedeutet.

Wenn aber die Ausgangsstoffe oder Reaktionsprodukte bzw. beide die Diffusionsschicht aufbauen, dann braucht der Temperaturkoeffizient keineswegs klein zu sein, sondern er kann sogar gross, ja selbst sehr gross werden. Denn er hängt nicht bloss von dem Temperaturkoeffizienten der Diffusionskonstanten ab, sondern wie aus Formel (7) auf S. 26 hervorgeht und, wie erwähnt, zuerst von Bodenstein und Fink[5]) gelegentlich der katalytischen Bildung des SO_3 an Pt erörtert wurde, von der Temperaturabhängigkeit einer Reihe anderer Grössen. Einmal der der Löslichkeit λ des diffundierenden Stoffes in der Diffusionsschicht. Dann kann aber auch die Konstante $\varkappa_3$ (siehe S. 25) sehr temperaturempfindlich sein. Denn die Dicke der Diffusionsschicht δ ist ja im allgemeinen nicht bloss wie im Fall des Ph. der gesamten umgewandelten Menge proportional, sondern der adsorbierten Menge all der Stoffe, die eben adsorbiert werden. Und wenn sich die Adsorptionsfähigkeit des Adsorbens stark mit der Temperatur ändert, was ja nicht bei der wenig veränderlichen Kohle, wohl aber bei den sehr empfindlichen Enzymen zutreffen wird, so muss sich auch $\varkappa_3$ stark mit der Temperatur ändern. Die Temperaturabhängigkeit ist also schlechterdings unter diesen Umständen kein Kennzeichen für oder gegen die Annahme einer Diffusion.

---

[1]) Siehe Ernst, loc. cit. S. 23.

[2]) Bredig, Anorgan. Fermente, Bredig u. Teletow; Zeitschrift für Elektrochemie **12**, 581 (1906).

[3]) Siehe z. B. Waentig u. Steche, Zeitschr. f. physiol. Chemie **72**, 226 (1911). Wenn auch in diesen Fällen das H_2O_2 selbst adsorbiert wird, so ist diese Adsorption aller Voraussicht nach nicht sehr gross, und bei der beträchtlichen Löslichkeit des H_2O_2 in H_2O, wird sich kaum eine Diffusionsschicht bilden können, deren Eigenschaften sich wesentlich von denen des H_2O unterscheiden.

[4]) Allgemeine Chemie d. Enzyme S. 155.

[5]) loc. cit. S. 29.

Ebensowenig spricht gegen die Annahme, dass die Diffusion den zeitlichen Verlauf beherrscht, der Umstand, dass die Reaktionsprodukte und andere anwesende Stoffe einen merklichen und charakteristischen Einfluss ausüben. Sie können ja einmal am Aufbau der Diffusionsschicht in massgebender Weise beteiligt sein. Sie können ferner mit dem Enzym reagieren und so dessen Adsorptionsfähigkeit in weitem Umfang verändern. Und selbstverständlich ist die spezifische Wirkung der Enzyme kein Grund gegen die Auffassung als Diffusionsvorgang. Dieser soll ja nur für den zeitlichen Verlauf als langsamster Vorgang massgebend sein. Die eigentliche chemische Reaktion soll sich ja sehr schnell am Enzym abspielen, wobei man vor allem wieder an eine Übertragungskatalyse mit Zwischenreaktionen denken wird.

Es fragt sich nun, welche Kennzeichen sprechen denn unter diesen Umständen für oder gegen die Annahme einer Diffusion? Da ist erstens die hemmende Wirkung der Ausgangsstoffe oder Reaktionsprodukte zu nennen. Diese sollte in höherem Masse, als es bisher geschah, und von vornherein zugunsten einer Diffusion in die Wagschale geworfen werden; denn die Annahme einer Hemmung durch eine Diffusionsschicht führt dann meist, wie ja auch unsere beiden Beispiele lehren, zu sehr greifbaren und gut zu prüfenden Vorstellungen. Gewiss lässt sich die Hemmung durch Reaktionsprodukte z. B. auch damit erklären, dass man eine Verbindung zwischen Reaktionsprodukt und Enzym annimmt, und in dieser Weise sucht ja Arrhenius[1]) die Schützsche Regel zu deuten. Aber man gelangt dabei oft zu recht gekünstelten Annahmen, die jedenfalls genau geprüft werden müssten.

Stark zugunsten der Diffusion spricht es weiter, wenn Stoffe die Reaktion hemmen, von denen bekannt ist, dass sie von vielen Adsorbentien stark adsorbiert werden, zumal wenn sie sich etwa in der charakteristischen, kapillarchemischen Reihenfolge ordnen, wie sie die Traubesche Regel darstellt: Zunahme der Wirkung um das Anderthalb- bis Dreifache beim Ansteigen von Glied zu Glied in einer homologen Reihe. Das Beispiel der Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle war schon dieser Art. So sollte man ferner jedenfalls versuchen, die Kinetik der Invertasewirkung als Diffusionsvorgang zu deuten, nachdem Meyerhof[2]) nachgewiesen hat, dass die Urethane sie gemäss der Traubeschen Regel hemmen, während sie z. B. bei der Inversion durch Säuren ohne Einfluss sind. Diese Hemmung ist zweifellos zunächst nur ein strenger

[1]) Medd. Nobel-Inst. 1, Nr. 9 (1908); siehe auch Euler, Allgemeine Chemie d. Enzyme S. 95 u. folg.

[2]) Pflüg. Arch. 157, 251 (1914).

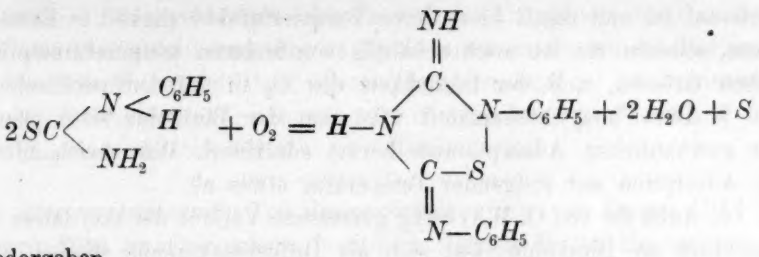
Beweis dafür, dass man die betreffende Enzymreaktion als Vorgang im heterogenen System aufzufassen hat. Der hemmende Stoff braucht nicht notwendig in der Diffusionsschicht zur Wirkung zu kommen, sein Einfluss kann auch darauf beruhen, dass er das Substrat — im eben berührten Falle also den Rohrzucker — von der Oberfläche des Enzyms verdrängt und so die Menge des reagierenden Komplexes Enzym — Rohrzucker herabsetzt. Aber auch hier führt die Annahme einer Diffusion durch eine Adsorptionsschicht zu gut greifbaren Folgerungen.

Schliesslich sollte man die Möglichkeit einer Diffusion immer dann bedenken, wenn die Konzentrationsfunktion der reagierenden Stoffe ungewöhnlich ist; wenn ihre Konzentration bzw. die Konzentration eines von ihnen auf die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Einfluss ist, oder wenn diese etwa im Widerspruch mit der Zahl der reagierenden Moleküle nach der ersten Ordnung verläuft, oder gar der Konzentration eines der reagierenden Stoffe umgekehrt proportional ist, wie in den oben erörterten Fällen der Oxydation von Oxalsäure an Blutkohle (siehe S. 32 u. folg.) und des Kohlenoxyds an Quarzglas (siehe S. 35). Zwingend ist natürlich auch dieses Kennzeichen nicht, aber gerade die Unabhängigkeit von der Konzentration eines der reagierenden Stoffe ist bei Diffusionsvorgängen so häufig, dass es jedenfalls auch bei den Enzymreaktionen stets zugunsten einer Deutung in dieser Richtung ins Gewicht fallen sollte.

Wir möchten noch einmal betonen, dass es uns ganz fernliegt, etwa alle Enzymreaktionen über einen Leisten zu schlagen und sie einfach als Diffusionsvorgänge durch eine Schicht der Reaktionsprodukte hindurch anzusehen. Dass man bei dem überaus mannigfachen Verlauf dieser Reaktionen die verschiedensten Möglichkeiten ins Auge fassen muss, versteht sich. Der von uns hervorgehobenen Möglichkeit ist man aber bisher vielleicht mit einem gewissen Vorurteil begegnet, das uns durchaus unberechtigt erscheint, und dem wir deshalb mit dieser Erörterung begegnen wollten.

Zusammenfassung.

1. Die Zersetzung des Phenylthioharnstoffs an Blutkohle besteht in einer Oxydation desselben durch O_2, bei der sich einmal freier Schwefel bildet und ferner basische organische Stoffe; bei diesen handelt es sich möglicherweise vor allem um einen heterozyklischen, basischen Abkömmling des Phenylthioharnstoffes, die sog. Hectorsche Base. Der Vorgang lässt sich wahrscheinlich durch die Gleichung



wiedergeben.

2. Der zeitliche Verlauf des Vorganges lässt sich weitgehend durch eine Formel

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{m_0}{v_0} \frac{\sqrt{(O_2)_L}}{x + \xi}$$

integriert

$$k = \frac{v_0}{2\, m^0\, t} \frac{(x+\xi)^2}{\sqrt{(O_2)_L}}$$

darstellen; hier ist x die Abnahme der Phenylthioharnstoffkonzentration, t die Zeit, m_0 die ursprüngliche Kohlemenge, v_0 das ursprüngliche Volumen, $(O_2)_L$ die während des Versuches konstant in der Lösung herrschende O_2-Konzentration bzw. der proportionale (O_2)-Druck, ξ die durch die Reaktion bedingte Abnahme der Phenylthioharnstoffkonzentration bis zur ersten Probenahme, d. h. diejenige, die sich während der Adsorption vollzieht, k eine Konstante. Die Geschwindigkeit des Vorganges ist also unabhängig von der Phenylthioharnstoffkonzentration, proportional der Wurzel aus der O_2-Konzentration, proportional dem Verhältnis $\frac{m_0}{v_0}$ und umgekehrt proportional der auf die Gewichtseinheit Kohle gerechneten, umgewandelten Menge Phenylthioharnstoff.

3. Der Temperaturkoeffizient ist ziemlich gross, $\frac{k_{35°}}{k_{25°}} = 2{\cdot}3$. Es gilt die Arrheniussche Formel für die Temperaturabhängigkeit.

4. Der unter 2 beschriebene, eigenartige kinetische Verlauf des Vorganges lässt sich zwanglos unter der Annahme erklären, dass es sich um einen Diffusionsvorgang handelt, bei dem der stark adsorbierbare Phenylthioharnstoff immer im Überschuss an der Kohle vorhanden ist, während O_2 zudiffundiert, und zwar ist er genötigt, durch die Schicht der Reaktionsprodukte — Schwefel und Hectorsche Base — hindurchzutreten, die die Kohle umhüllen. Dass nach 3 der Temperaturkoeffizient gross ist, steht mit dieser Auffassung nicht im Widerspruch, da die Geschwindigkeitskonstante nicht einfach der Diffusionskonstanten pro-

portional ist und damit bloss deren Temperaturabhängigkeit in Betracht käme, sondern sie ist auch abhängig von anderen temperaturempfindlichen Grössen, z. B. der Löslichkeit des O_2 in der Diffusionsschicht.

5. Der Phenylthioharnstoff wird von der Blutkohle stark gemäss der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme adsorbiert. Wie meist, nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur etwas ab.

6. Auch der von O. Warburg gemessene Verlauf der Oxydation der Oxalsäure an Blutkohle lässt sich als Diffusionsvorgang deuten, und zwar ist es wiederum der O_2, der zudiffundieren muss; nur sind hier die Endprodukte — H_2O und CO_2 — ohne Einfluss, die Diffusionsschicht besteht wesentlich aus adsorbierter Oxalsäure. Sie hemmt demgemäss die Reaktion, und es gilt die Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k' \frac{1}{c^{\frac{1}{n}}}$$

integriert

$$\left(1+\frac{1}{n}\right) k' = k = \frac{1}{t}\left\{c_0^{1+\frac{1}{n}} - c^{1+\frac{1}{n}}\right\}.$$

Hier ist c die jeweilige Konzentration an Oxalsäure, c_0 deren Anfangskonzentration, $\frac{1}{n}$ der Exponent in der für die Adsorption der Oxalsäure gültigen Adsorptionsisotherme. Im Einklang mit dieser Auffassung steht es, dass die Hemmung dieser Reaktion durch Urethane proportional der von ihnen adsorbierten Menge ist, und dass ihre Wirkung gemäss der Traubeschen Regel in der homologen Reihe ansteigt.

7. Die unter 2 mitgeteilte Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit stimmt weitgehend mit der für viele Enzymreaktionen geltenden Schützschen Regel überein. Bedenkt man, dass die O_2-Konzentration während der Versuche konstant blieb und bei den Enzymreaktionen das v_0 konstant ist, so kann man diese in die Konstante aufnehmen und die genannte Gleichung in der Form

$$(x+\xi)^2 = \varkappa \cdot m_0 \cdot t, \text{ bzw. } x+\xi = \varkappa' \sqrt{m_0 \cdot t}$$

schreiben. Die Schützsche Regel lautet aber: die umgewandelte Menge des reagierenden Stoffes ist unabhängig von seiner Konzentration, proportional der Wurzel aus der Enzymmenge und der Zeit. Man braucht also bloss die Enzymmenge der Kohlemenge gleich zu setzen.

In diesem Zusammenhang wird die Möglichkeit erörtert, dass es sich bei dem zeitlichen Verlauf vieler Enzymreaktionen um eine ähnliche Diffusion durch eine Schicht der Ausgangsstoffe oder Reaktions-

produkte hindurch handelt, wie sie bei der Oxydation der Oxalsäure bzw. des Phenylthioharnstoffes an Kohle angenommen wurde. Der meist grosse Temperaturkoeffizient dieser Enzymreaktionen ist keineswegs damit im Widerspruch, ebensowenig wie in dem von Warburg und von uns untersuchten Falle.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde von Ostern 1913 bis Ostern 1914 im Phys.-chem. Institut d. Herzogl. Techn. Hochschule zu Braunschweig und von Herbst 1914 bis Ostern 1915 im Phys.-chem. Institut d. Universität Kristiania ausgeführt. Es sei auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Goldschmidt für die Anweisung eines Arbeitsplatzes und für sein Interesse an den Versuchen unser Dank ausgesprochen.

Braunschweig, Phys.-chem. Institut d. Herzogl. Technischen Hochschule.

Die Leitfähigkeit der Säuren in absolutem und wasserhaltigem Alkohol. II.

Von

Heinrich Goldschmidt.

[Nach Versuchen von **Max E. Feigl, Carl Görbitz, Haakon Hougen, Kristian Pahle, Jens Schjerve** und **Olaf Udby.**] [1])

(Eingegangen am 23. 7. 15.)

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand[2]) habe ich die Versuche über die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoff und Sulfosalicylsäure in Alkohol von verschiedenem Wassergehalt mitgeteilt. Aus diesen konnte ich das Gleichgewicht Wasserstoffion—Alkohol—Wasser berechnen. Ich will nun an einer Reihe von schwächeren Säuren zeigen, wie deren Leitfähigkeit in Alkohol durch Wasserzusätze verändert wird und welche Übereinstimmung zwischen der von mir entwickelten Theorie und dem Experimente besteht.

Was die Versuchsanordnung anbelangt, so war sie dieselbe wie die in der ersten Abhandlung beschriebene. Der Alkohol wurde in gleicher Weise, wie dort beschrieben, gereinigt. Die Bestimmung des Wassergehaltes wurde, wenn nicht direkt eine abgemessene Menge Wasser zu absolutem Alkohol zugesetzt wurde, nach einer von den drei Methoden bestimmt, deren ich mich zu bedienen pflege, vorgenommen; Esterifikation von Phenylessigsäure mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, Bestimmung der Leitfähigkeit einer $^1/_{10}$-norm. Salzsäure, Bestimmung der Leitfähigkeit einer $^1/_{10}$-norm. Pikrinsäurelösung. Die zweite der hier genannten Methoden möchte ich für die zuverlässigste halten.

Theoretisches.

Nach der von mir vertretenen Auffassung, wie ich sie in früheren Mitteilungen dargelegt habe, befindet sich eine in absolutem Alkohol gelöste Säure SH in folgendem Zustande. Ein Teil ist dissociiert in Wasserstoffionen und Säureionen. Von den Wasserstoffionen ist ein Teil

[1]) Die von meinen Mitarbeitern ausgeführten Versuchsreihen sind mit ihren Anfangsbuchstaben signiert.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 129 (1914).

als solche vorhanden, ein Teil ist mit den Alkoholionen zu einem Komplexion ($C_2H_6OH^{\cdot}$) zusammengetreten. Von dem nichtdissociierten Anteil wird eine gewisse Menge mit dem Lösungsmittel einen elektrisch neutralen Komplex (C_2H_6O, SH) bilden. Dieser Komplex und das Komplexion (C_2H_6O, $H^{\cdot}$) bewirken die Esterkatalyse und ähnliche katalytische Beeinflussungen. Das Verhältnis zwischen dem einfachen Wasserstoffion und dem Komplexion einerseits, zwischen der nichtdissociierten Säure und deren Alkoholat andererseits ist ein konstantes. Über seine Grösse lässt sich einstweilen nichts aussagen.

Hat man es mit wasserhaltigem Alkohol zu tun, so treten neue Ionen- und Molekülarten auf. Wasser und Wasserstoffion bilden das Komplexion (H_2O, $H^{\cdot}$), dementsprechend muss auch ein Säurehydrat (H_2O, SH) gebildet werden. Die Bildung eines Komplexions, bestehend aus Wasser und dem Anion (H_2O, S'), nehme ich nicht an, denn, wie in der ersten Abhandlung gezeigt wurde, wird die Leitfähigkeit von Salzen bei unendlich grosser Verdünnung nur wenig von Wasserzusätzen geändert, im Gegensatz zu dem Verhalten der Säuren, deren λ_∞ schon bei einem kleinen Wassergehalt stark herabgesetzt wird.

Um die Leitfähigkeit der schwachen Säuren bei unendlich grosser Verdünnung zu finden, wurde die Leitfähigkeit der Natrium-, bzw. der Piperidinsalze gemessen und daraus das λ_∞ der Salze nach der Formel von Kohlrausch extrapoliert. Da λ_∞ für Chlorwasserstoff 89, für Chlornatrium 47, für salzsaures Piperidin 53 ist, so hat man nur 42, bzw. 36 zu dem λ_∞ des betreffenden Salzes zu addieren, um das λ_∞ der Säure zu erhalten. Handelt es sich um das λ_∞ in wasserhaltigem Alkohol, so benutzt man die λ_∞ für Chlorwasserstoff im Alkohol vom betreffenden Wassergehalt und zieht davon die Differenz zwischen dem λ_∞ für Chlorwasserstoff und die schwache Säure ab. Eventuell, wenn der Wassergehalt nicht gross ist, wendet man die in der ersten Mitteilung (S. 135) entwickelte Formel an:

$$\lambda_{\infty 0} - \lambda_{\infty n} = \frac{(u - u')\,n}{n + r}, \qquad (1)$$

worin für $u - u'$ 42·7, für r 0·0583 einzusetzen ist. Dass diese Formel ohne weiteres von den starken Säuren auf die schwachen übertragbar ist, zeigt das Verhalten der Pikrinsäure, die in absolutem Alkohol verhältnismässig wenig, in stark wasserhaltigem aber so weitgehend dissociiert ist, dass λ_∞ direkt bestimmbar wird und Werte liefert, die mit den aus den Chlorwasserstoffzahlen berechneten befriedigend stimmen[1]).

[1]) Es geht nicht an, das λ_∞ der schwachen Säuren in wasserhaltigem Alkohol aus dem λ_∞ der Salze im selben Lösungsmittel zu berechnen, wie dies Godlewski

Die Affinitätskonstante der Säuren in absolutem Alkohol, $\varkappa_0$, wurde nach der bekannten Formel:

$$\frac{\gamma_0^2 c}{1-\gamma_0} = \varkappa_0 \tag{2}$$

berechnet, worin γ_0 den Dissociationsgrad der Säure in absolutem Alkohol bedeutet.

Arbeitet man mit einem Alkohol mit dem Wassergehalt n (Normalität), so findet man, dass die Leitfähigkeit von Anbeginn an steigt. Mit Hilfe von $\lambda_{\infty n}$ findet man γ_n. Die Affinitätskonstante $\varkappa_n$ ergibt sich aus der Formel:

$$\frac{\gamma_n^2 c}{1-\gamma_n} = \varkappa_n. \tag{3}$$

Während $\varkappa_0$ das Gleichgewicht zwischen den Ionen $H^{\cdot}$ und $(C_2H_5OH, H^{\cdot})$ einerseits, der undissociierten Säure und deren undissociiertem Alkoholat andererseits charakterisiert, hat man bei $\varkappa_n$ noch das Ion $(H_2O, H^{\cdot})$ und das undissociierte Säurehydrat zu berücksichtigen.

In einer solchen Lösung wird zwischen den Säureionen, deren Konzentration durch $c\gamma_n$ gegeben ist, den Wasserstoffionen und den Alkoholkomplexionen und dem undissociierten Alkoholat noch immer das Gleichgewicht bestehen müssen:

$$\frac{c\gamma_n (H^{\cdot} + C_2H_5OH, H^{\cdot})}{c(1-\gamma_n-\beta)} = \varkappa_0. \tag{4}$$

β ist der Bruchteil eines Grammoleküls, der als undissociiertes Hydrat vorhanden ist.

Nach der in der ersten Mitteilung entwickelten Formel:

$$\frac{x}{1-x} \cdot n = r, \tag{5}$$

worin x, geteilt durch V, das Volumen, die Konzentration der $H^{\cdot}$ und $C_2H_5OH, H^{\cdot}$-Ionen bedeutet, $\frac{1-x}{V}$ die Konzentration der Ionen $H_2O, H^{\cdot}$, kann man aus γ_n die Konzentration der verschiedenen Ionenarten berechnen. Wir erhalten so:

$$(H^{\cdot} + C_2H_5OH, H^{\cdot}) = c\gamma_n \frac{r}{n+r} \tag{6}$$

und

$$(H_2O, H^{\cdot}) = c\gamma_n \frac{n}{n+r}. \tag{7}$$

---

in einer im Laboratorium von Arrhenius ausgeführten Arbeit getan hat [Journ. Chim. Phys. **3**, 393 (1905)]. Übrigens hat Godlewski seinen Alkohol nicht genügend entwässert. Aus seinen Versuchen über Salicylsäure in „absolutem" Alkohol lässt sich mit Hilfe der weiter unten mitgeteilten Werte der Leitfähigkeit der Salicylsäure berechnen, dass sein Alkohol 1·3- bis 1·4-norm. Wasser enthielt.

Setzt man den Ausdruck für $H^{\cdot} + C_2H_5OH^{\cdot}$ in (6) in Formel (4) ein, so erhält man:

$$\frac{c\gamma_n^2 \cdot \frac{r}{n+r}}{1-\gamma-\beta} = \varkappa_0. \tag{8}$$

Da γ bei den schwachen Säuren klein ist und ebenso β (die Säurehydrate sind ja stärker dissociiert), so kommt man zu der Gleichung:

$$c\gamma_n^2 \cdot \frac{r}{n+r} = \varkappa_0, \tag{9}$$

und weiter, da $c\gamma_n^2$ gleich $\varkappa_n$ ist, zu:

$$\varkappa_n \frac{r}{n+r} = \varkappa_0 \quad \text{und} \quad \varkappa_0 \frac{n+r}{r} = \varkappa_n. \tag{10}$$

Diese Formel findet auch ihre Bestätigung durch das Experiment, aber nur, solange n klein ist und nicht 0·1 überschreitet. Bei grösseren Wassergehalten fällt $\varkappa_0$ zu gross, bzw. $\varkappa_n$ zu klein aus. Diese Abweichung wird immer grösser, je mehr n wächst. Ich vermutete anfangs, dass dies seinen Grund darin hat, dass das Wasser bei grösserer Konzentration als Doppelmolekül auftrete und Komplexionen $2H_2O, H^{\cdot}$ bilde. Bei $n = 1-3$ tritt auch wirklich eine leidliche Übereinstimmung auf, wenn man mit dieser Annahme rechnet, auch für r statt zu 0·0583 0·029 einsetzte, nicht aber bei Wasserkonzentrationen unter und über diesen Werten. Dazu kommt, dass die Untersuchungen über die starken Säuren keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung von Doppelmolekülen geben. Ebenso sprechen die reaktionskinetischen Arbeiten über die antikatalytische Wirkung des Wassers entschieden gegen diese Annahme. Man muss daher annehmen, dass die Dissociation in Alkohol durch Wasserzusätze vergrössert wird, abgesehen von der Änderung der Dissociation, die durch das Auftreten des Säurehydrats bewirkt wird. Das beweist das Verhalten der Salze in alkoholisch-wässerigen Lösungen. Während kleine Wasserzusätze die Leitfähigkeit und den Dissociationsgrad der Salze nicht merklich beeinflussen, erhöhen grössere Zusätze (1-norm. und mehr) deutlich beide Grössen. Haben wir eine Säure in alkoholisch-wässeriger Lösung, so wird das Gleichgewicht zwischen der nichtdissociierten Säure und dem Wasserstoff- bzw. dem Alkoholwasserstoffion ein anderes sein, als in absolutem Alkohol. Die Affinitätskonstante wird von $\varkappa_0$ zu $\varkappa_0'$ hinaufgehen. Für diese Änderung der Affinitätskonstante habe ich eine empirische Formel abgeleitet, die für alle untersuchten n-Werte bei allen untersuchten Säuren befriedigende Übereinstimmung gibt. Diese Formel lautet:

$$\varkappa_0' = \varkappa_0(1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2). \tag{11}$$

Bei kleinen n-Werten ist $\varkappa_0'$ nicht merklich von $\varkappa_0$ verschieden. Bei $n = 0{\cdot}1$ beträgt der Unterschied schon 9 %, bei $n = 1$ ist $\varkappa_0'$ schon 2·2 mal so gross, und je grösser n wird, desto grösser werden die Unterschiede[1]). Gleichung (10) ist demnach zu modifizieren und erhält die Form:

$$\varkappa_n \frac{r}{n+r} = \varkappa_0' = \varkappa_0(1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2). \qquad (12)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung für alle schwachen Säuren wird durch die im folgenden mitgeteilten Versuche bewiesen. Dadurch wird die Richtigkeit der Voraussetzungen, unter denen sie abgeleitet wurde, in hohem Grade wahrscheinlich gemacht.

Experimentelles.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Salze und Säuren in alkoholischer Lösung geschah in derselben Weise, wie in der ersten Mitteilung beschrieben. Alle Versuche beziehen sich auf 25°. Die Eigenleitfähigkeit des Alkohols, die meist um $2 \cdot 10^{-7}$ lag, wurde bei den Bestimmungen der Salzleitfähigkeiten in Abzug gebracht, nicht aber bei den Versuchen mit Säuren. Die Berechnung von λ_∞ bei den Salzen geschah nach der bekannten Formel von Kohlrausch.

1. Trichlorbuttersäure.

Zur Anwendung kam ein Präparat von Kahlbaum. Das Natriumsalz wurde, wie auch bei den übrigen Säuren der Fall war, nicht in festem Zustand dargestellt, sondern die Lösung wurde durch Mischen gleichnormaler alkoholischer Lösungen von Säure und Natriumäthylat im Leitfähigkeitsgefäss bereitet.

Leitfähigkeit des Natriumtrichlorbutyrats (S.).

n (Wassergehalt des Alkohols) in Reihe I gleich 0, in Reihe II gleich 0·015.

v	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
λ_v I	15·14	18·71	22·59	25·95	30·23	33·37	35·61	37·71
λ_v II	15·13	18·75	22·66	26·59	30·22	33·38	35·79	37·65

$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 44{\cdot}72$ $\quad \lambda_{\infty\ 640-2560} = 45{\cdot}01$ $\quad \lambda_{\infty\ 1280-5120} = 45{\cdot}00$

λ_∞ im Mittel $= 45{\cdot}0$.

Daraus berechnet sich λ_∞ der freien Säure zu **87**.

[1]) In einer früheren Mitteilung über diesen Gegenstand [Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 473 (1914)] habe ich die provisorische Annahme gemacht, dass bei Werten von $n = 1$ an die Änderung der Affinitätskonstante proportional dem Wassergehalt erfolgte und der Proportionalitätsfaktor 2·3 sei. Diese Annahme ist nun durch die obige Anschauung ersetzt.

Die Leitfähigkeit der freien Trichlorbuttersäure wurde zu verschiedenen Zeiten bestimmt. Die ersten 1908 von Herrn O. Udby ausgeführten Bestimmungen sind, soweit es sich um λ_v handelt, schon veröffentlicht[1]). Ich bringe sie hier noch einmal, da damals λ_∞ noch nicht bekannt und die Berechnung der Affinitätskonstanten darum nicht möglich war. Spätere Bestimmungen sind von Herrn J. Schjerve 1913) und Herrn C. Görbitz (1914) ausgeführt worden.

Leitfähigkeit der Trichlorbuttersäure.

$n = 0.$ $\lambda_\infty = 87$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·2	0·0641	0·000737	$1·086 . 10^{-7}$
0·1	0·0881	0·001013	1·026 „
0·05	0·1234	0·001418	1·007 „
0·025	0·1760	0·002023	1·025 „
		Mittel	$1·04 . 10^{-7}$

$n = 0.$ $\lambda_\infty = 87$ (S.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·199	0·0641	0·000737	$1·081 . 10^{-7}$
0·0995	0·0881	0·001013	1·021 „
0·04975	0·1234	0·001418	1·002 „
		Mittel	$1·04 . 10^{-7}$

$n = 0·004.$ $\lambda_\infty = 84·3$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·2	0·0647	0·000768	$1·179 . 10^{-7}$
0·1	0·08926	0·001059	1·122 „
0·05	0·125	0·001492	1·115 „
0·025	0·174	0·002064	1·069 „
		Mittel	$1·12 . 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{1·12 . 10^{-7} . 0·0583}{0·0623} = 1·05 . 10^{-7}.$$

$n = 0·02.$ $\lambda_\infty = 76·1$ (G.)

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·2	0·06485	0·000865	$1·454 . 10^{-7}$
0·1	0·08926	0·001173	1·378 „
0·05	0·1258	0·001653	1·369 „
0·025	0·1740	0·002286	(1·256 „)
		Mittel	$1·4 . 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{1·4 . 10^{-7} . 0·0583}{0·0783 . 1·019} = 1·02 . 10^{-7}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 633 (1910).

$n = 0{\cdot}1$. $\lambda_\infty = 60$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·109	0·001819	$3{\cdot}00 \cdot 10^{-7}$
0·05	0·147	0·002450	3·00 „
0·025	0·213	0·003550	3·16 „
		Mittel	$3{\cdot}056 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{3{\cdot}056 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}1583 \cdot 1{\cdot}093} = 1{\cdot}04 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 0{\cdot}1$. $\lambda_\infty = 60$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·103	0·001717	$2{\cdot}95 \cdot 10^{-7}$
0·05	0·1534	0·002557	3·27 „
0·025	0·2133	0·003555	3·17 „
		Mittel	$3{\cdot}13 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{3{\cdot}13 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}1583 \cdot 1{\cdot}093} = 1{\cdot}06 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 0{\cdot}2$. $\lambda_\infty = 54$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·123	0·002278	$5{\cdot}20 \cdot 10^{-7}$
0·05	0·175	0·003241	5·27 „
0·025	0·278	0·005136	(6·63 „)
		Mittel	$5{\cdot}23 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{5{\cdot}23 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}2583 \cdot 1{\cdot}19} = 0{\cdot}99 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 0{\cdot}2$. $\lambda_\infty = 54$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·1228	0·002274	$5{\cdot}18 \cdot 10^{-7}$
0·05	0·1766	0·00327	5·37 „
0·025	0·2518	0·004663	5·41 „
		Mittel	$5{\cdot}32 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{5{\cdot}32 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{2{\cdot}583 \cdot 1{\cdot}19} = 1{\cdot}01 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 0{\cdot}5$. $\lambda_\infty = 48{\cdot}5$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·186	0·003835	$1{\cdot}48 \cdot 10^{-6}$
0·05	0·266	0·005484	1·51 „
0·025	0·387	0·007978	(1·61 „)
		Mittel	$1{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}5 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}5583 \cdot 1{\cdot}53} = 1{\cdot}02 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 0{\cdot}5$. $\lambda_\infty = 48{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1996	0·1292	0·002664	$1{\cdot}42 . 10^{-6}$
0·0998	0·1820	0·003752	1·41 „
0·0499	0·2639	0·005441	1·49 „
0·02495	0·3763	0·007759	1·51 „
0·01248	0·5276	0·01088	1·49 „
		Mittel	$1{\cdot}48 . 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}48 . 10^{-6} . 0{\cdot}0583}{0{\cdot}5583 . 1{\cdot}53} = 1{\cdot}01 . 10^{-7}.$$

$n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46{\cdot}5$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·303	0·006515	$4{\cdot}27 . 10^{-6}$
0·05	0·427	0·009181	4·25 „
0·025	0·612	0·01316	4·39 „
		Mittel	$4{\cdot}30 . 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{4{\cdot}3 . 10^{-6} . 0{\cdot}0583}{1{\cdot}058 . 2{\cdot}2} = 1{\cdot}08 . 10^{-7}.$$

$n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1997	0·2072	0·004456	$3{\cdot}98 . 10^{-6}$
0·09985	0·2951	0·006340	4·05 „
0·04993	0·4168	0·008964	4·06 „
0·02496	0·5913	0·01272	4·09 „
0·01248	0·8461	0·01800	4·21 „
		Mittel	$4{\cdot}10 . 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{4{\cdot}1 . 10^{-6} . 0{\cdot}0583}{1{\cdot}058 . 2{\cdot}2} = 1{\cdot}03 . 10^{-7}.$$

$n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46{\cdot}5$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·558	0·01228	$1{\cdot}46 . 10^{-5}$
0·05	0·781	0·01679	1·43 „
0·025	1·095	0·02355	1·42 „
0·0125	1·563	0·03361	1·46 „
		Mittel	$1{\cdot}44 . 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}44 . 10^{-5} . 0{\cdot}0583}{2{\cdot}058 . 4} = 1{\cdot}02 . 10^{-7}.$$

$n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·09967	0·5584	0·01201	$1{\cdot}46 . 10^{-5}$
0·04988	0·7846	0·01687	1·45 „
0·02494	1·100	0·02366	1·43 „
0·01247	1·571	0·03379	1·47 „
0·00624	2·167	0·04666	1·42 „
		Mittel	$1{\cdot}44 . 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}44 . 10^{-5} . 0{\cdot}0583}{2{\cdot}058 . 4} = 1{\cdot}02 . 10^{-7}.$$

$n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 47{\cdot}5$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_v$
0·1	0·882	0·01857	$3{\cdot}51 . 10^{-5}$
0·05	1·216	0·02560	3·36 „
0·025	1·704	0·03587	3·34 „
0·0125	2·400	0·05053	3·36 „
		Mittel	$3{\cdot}39 . 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{3{\cdot}39 . 10^{-5} . 0{\cdot}0583}{3{\cdot}058 . 6{\cdot}4} = 1{\cdot}01 . 10^{-7}.$$

$n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 47{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_v$
0·1021	0·848	0·01785	$3{\cdot}31 . 10^{-5}$
0·05105	1·185	0·02495	3·26 „
0·02553	1·648	0·03470	3·17 „
0·01276	2·286	0·04813	3·11 „
0·00638	3·258	0·06817	3·15 „
		Mittel	$3{\cdot}2 . 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{3{\cdot}2 . 10^{-5} . 0{\cdot}0583}{3{\cdot}058 . 6{\cdot}4} = 0{\cdot}95 . 10^{-7}.$$

2. Trichloressigsäure.

Zur Anwendung kam das reine Präparat von Kahlbaum, das über Schwefelsäure getrocknet war. Seine Reinheit wurde durch Titration bestimmt. Die Versuche sind von den Herren Udby, Schjerve und Görbitz ausgeführt. Es zeigte sich, dass die Affinitätskonstanten der Säure bei allen Versuchen einen schwachen Gang nach abwärts zeigten. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde stets das Mittel der „Konstanten" der Verdünnungen $^1/_{10}$ bis $^1/_{80}$ genommen.

λ_∞ wurde aus den Leitfähigkeiten des Natrium- und des Piperidinsalzes berechnet. Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes wurde in Calciumalkohol (I) und in Kalkalkohol von 0·019-norm. Wassergehalt (II), die des Piperidinsalzes in einem Kalkalkohol ($n = 0{\cdot}028$) ausgeführt.

Leitfähigkeit des trichloressigsauren Natriums.

	v	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
S.	λ_v	11·07	13·95	17·27	20·99	24·94	28·83	32·39	35·28	37·61	39·23
F.	λ_v	—	—	17·33	20·96	25·12	29·04	32·50	35·29	37·48	38·92

$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 46{\cdot}10$ $\lambda_{\infty\ 640-2560} = 46{\cdot}20$ $\lambda_{\infty\ 1280-5120} = 45{\cdot}52$

λ_∞ im Mittel $= 46{\cdot}0$

Leitfähigkeit des trichloressigsauren Piperidins (S.).

v	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
λ_v	11·06	13·59	16·78	20·64	24·94	29·43	33·98	37·72	40·59	42·25

$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 51{\cdot}83$ $\lambda_{\infty\ 640-2560} = 51{\cdot}85$ $\lambda_{\infty\ 1280-5120} = (49{\cdot}97)$

λ_∞ im Mittel $= 51{\cdot}8$

Die Differenz zwischen dem Piperidinsalz und dem Natriumsalz liegt zwischen 5 und 6, wie dies auch (vgl. die erste Mitteilung) bei den salzsauren und sulfosalicylsauren Salzen gefunden wurde. λ_∞ für die freie Trichloressigsäure ist demnach mit **88** einzusetzen.

Leitfähigkeit der Trichloressigsäure[1]**).**

$n = 0$. $\lambda_\infty = 88$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·1	0·344	0·00391	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-6}$
0·05	0·473	0·005375	$1{\cdot}45$ „
0·025	0·658	0·007477	$1{\cdot}41$ „
		Mittel	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-6}$

$n = 0$. $\lambda_\infty = 88$ (S.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·2	0·258	0·00239	$(1{\cdot}72 \cdot 10^{-6})$
0·1	0·350	0·00398	$1{\cdot}59$ „
0·05	0·484	0·00584	$1{\cdot}51$ „
0·025	0·670	0·00762	$1{\cdot}46$ „
		Mittel	$1{\cdot}49 \cdot 10^{-6}$

$n = 0{\cdot}1$. $\lambda_\infty = 61$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·408	0·00669	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$
0·05	0·568	0·00931	$4{\cdot}38$ „
0·025	0·794	0·01302	$4{\cdot}29$ „
0·0125	1·130	0·01852	$4{\cdot}37$ „
		Mittel	$4{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{4{\cdot}5 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}1583 \cdot 1{\cdot}093} = 1{\cdot}51 \cdot 10^{-6}.$$

$n = 0{\cdot}1$. $\lambda_\infty = 61$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·0997	0·438	0·00719	$5{\cdot}19 \cdot 10^{-6}$
0·04988	0·596	0·00977	$4{\cdot}81$ „
0·02494	0·827	0·01356	$4{\cdot}65$ „
		Mittel	$4{\cdot}88 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{4{\cdot}88 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}1583 \cdot 1{\cdot}093} = 1{\cdot}65 \cdot 10^{-6}.$$

[1]) Die Selbstveresterung der Säure braucht nicht in Betracht gezogen zu werden, die 0·2 mm Lösung würde im Verlauf einer vollen Stunde nur auf 0·1907 sinken. Bei den verdünnteren Lösungen verläuft die Umsetzung noch viel langsamer.

$n = 0.2$. $\lambda_\infty = 55$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·489	0·00899	$7.98 . 10^{-6}$
0·05	0·678	0·01233	7·69 „
0·025	0·947	0·01722	7·54 „
0·0125	1·337	0·02431	7·57 „
		Mittel	$7.70 . 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{7.7 . 10^{-6} . 0.0583}{0.2583 . 1.19} = 1.46 . 10^{-6}.$$

$n = 0.2$. $\lambda_\infty = 55$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1997	0·362	0·00659	$(8.73 . 10^{-6})$
0·09985	0·488	0·00885	7·89 „
0·04992	0·677	0·01231	7·66 „
0·02406	0·980	0·01784	8·06 „
		Mittel	$7.87 . 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{7.87 . 10^{-6} . 0.0583}{0.258 . 1.19} = 1.49 . 10^{-6}.$$

$n = 0.4$. $\lambda_\infty = 50.7$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·660	0·01301	$1.72 . 10^{-5}$
0·05	0·909	0·01793	1·64 „
0·025	1·265	0·02495	1·60 „
0·0125	1·784	0·03159	1·60 „
		Mittel	$1.64 . 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{1.64 . 10^{-5} . 0.0583}{0.4583 . 1.41} = 1.48 . 10^{-6}.$$

$n = 0.5$. $\lambda_\infty = 49.5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1983	0·539	0·01088	$(2.37 . 10^{-5})$
0·09915	0·730	0·01474	2·19 „
0·04958	1·000	0·02021	2·02 „
0·02479	1·385	0·02790	2·00 „
0·01239	1·936	0·03910	1·97 „
0·00620	2·705	0·05464	(1·96 „)
		Mittel	$2.05 . 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{2.05 . 10^{-5} . 0.0583}{0.5583 . 1.53} = 1.40 . 10^{-6}.$$

$n = 1.0$. $\lambda_\infty = 47.5$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	1·228	0·02585	$6.86 . 10^{-5}$
0·05	1·680	0·03537	6·48 „
0·025	2·311	0·04865	6·22 „
0·0125	3·187	0·06710	6·03 „
		Mittel	$6.40 . 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{6.4 . 10^{-5} . 0.0583}{1.058 . 2.2} = 1.60 . 10^{-6}.$$

$n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 47{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1963	0·888	0·01869	$(6{\cdot}99 . 10^{-5})$
0·09815	1·202	0·02531	6·31 „
0·04908	1·641	0·03455	6·07 „
0·02454	2·263	0·04764	5·85 „
0·01227	3·113	0·06553	5·63 „
		Mittel	$5{\cdot}97 . 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{5{\cdot}97 . 10^{-5} . 0{\cdot}0583}{1{\cdot}058 . 2{\cdot}2} = 1{\cdot}51 . 10^{-6}.$$

$n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 47{\cdot}5$ (U.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	2·368	0·04985	$2{\cdot}62 . 10^{-4}$
0·05	3·202	0·06741	2·44 „
0·025	4·332	0·09120	2·28 „
0·0125	5·867	0·1235	2·18 „
		Mittel	$2{\cdot}38 . 10^{-4}$

$$\varkappa_0 = \frac{2{\cdot}38 . 10^{-4} . 0{\cdot}058}{2{\cdot}058 . 4} = 1{\cdot}69 . 10^{-6}.$$

$n = 2$. $\lambda_\infty = 47{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·09887	2·297	0·04836	$2{\cdot}43 . 10^{-4}$
0·04944	3·109	0·06546	2·27 „
0·02472	4·201	0·08841	2·12 „
0·01236	5·747	0·1210	2·06 „
0·00618	7·672	0·1615	(1·92 „)
		Mittel	$2{\cdot}22 . 10^{-4}$

$$\varkappa_0 = \frac{2{\cdot}22 . 10^{-4} . 0{\cdot}0583}{2{\cdot}058 . 4} = 1{\cdot}57 . 10^{-6}.$$

$n = 3$. $\lambda_\infty = 48{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1009	3·422	0·07056	$5{\cdot}43 . 10^{-4}$
0·05045	4·699	0·09688	5·24 „
0·02523	6·351	0·1309	4·98 „
0·01261	8·436	0·1709	4·63 „
0·00631	11·27	0·2324	(4·44 „)
0·00316	14·66	0·3090	(4·15 „)
		Mittel	$5{\cdot}07 . 10^{-4}$

$$\varkappa_0 = \frac{5{\cdot}07 . 10^{-4} . 0{\cdot}0583}{3{\cdot}058 . 6{\cdot}4} = 1{\cdot}51 . 10^{-6}.$$

3. Dichloressigsäure.

Die angewandte Säure war ein Kahlbaumsches Präparat, aus Chloral bereitet. Sie wurde durch zweimalige Destillation im Vakuum

gereinigt, ihre Reinheit wurde durch Titration nachgewiesen. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden von den Herren M. Feigl, H. Hougen und C. Görbitz ausgeführt.

Leitfähigkeit des dichloressigsauren Natriums[1]).

	v	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
I (F.)	λ_v	—	—	16·11	19·78	23·78	28·00	31·96	35·66	38·42	—
II (F.)	„	—	—	15·95	19·59	23·65	27·70	31·51	34·87	37·74	40·71
III (H.)	„	9·85	12·64	15·86	19·53	23·54	27·52	31·49	34·96	38·02	40·86

I	II	III
$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 48{\cdot}54$	$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 47{\cdot}08$	$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 47{\cdot}36$
$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 49{\cdot}43$	$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 48{\cdot}36$	$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 49{\cdot}14$
	$\lambda_{\infty\ 1280-5120} = 50{\cdot}64$	$\lambda_{\infty\ 1280-5120} = 50{\cdot}90$

Die Werte von λ_∞, wie sie sich aus den stärksten Verdünnungen berechnen, zeigen keine Konstanz, sondern ein stetiges Ansteigen. Dies deutet darauf, dass hier auch bei den stärksten Verdünnungen noch abnorme Verhältnisse (Doppelmoleküle?) vorherrschen. Ich schliesse daraus, dass λ_∞ in Wirklichkeit noch grösser ist, als die höchsten gefundenen Werte und setze dieselbe schätzungsweise gleich **52**. Dann ist λ_∞ für die freie Säure gleich **94**. Dass der Wert grösser ist als der für Chlorwasserstoff (89), darf nicht befremden; wie weiter unten gezeigt wird, hat z. B. auch die Pikrinsäure ein grösseres λ_∞ als Chlorwasserstoff. Auch bezüglich der Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen hat es sich ja gezeigt (vgl. die erste Mitteilung), dass das Piperidinion schneller wandert als das Natriumion.

Die mit dem Werte 94 berechneten Versuche über die Leitfähigkeit der Dichloressigsäure in Alkoholen verschiedenen Wassergehalts, zeigen mit Ausnahme der einen Reihe in *Ca*-Alkohol eine bemerkenswerte Übereinstimmung, während bei Annahme eines kleineren λ_∞, z. B. 89 statt 94, diese mehr und mehr verschwindet.

$n = 0$. $\lambda_\infty = 94$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·202	0·0563	0·000599	$(7{\cdot}25 \cdot 10^{-8})$
0·101	0·0755	0·000803	6·52 „
0·0505	0·1075	0·001144	6·61 „
		Mittel	$6{\cdot}57 \cdot 10^{-8}$

[1]) Reihe I ist mit Alkohol $n = 0{\cdot}007$, Reihe II mit $n = 0{\cdot}019$, Reihe III mit *Ca*-Alkohol ausgeführt.

$n = 0{\cdot}018$. $\lambda_\infty = 83{\cdot}9$ (H.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·0701	0·000836	$6{\cdot}99 \cdot 10^{-8}$
0·05	0·0975	0·001163	$6{\cdot}76$ „
0·025	0·1340	0·001597	$6{\cdot}39$ „
0·0125	0·1926	0·002357	$6{\cdot}95$ „
		Mittel	$6{\cdot}77 \cdot 10^{-8}$

$$\varkappa_0 = \frac{6{\cdot}77 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}0763 \cdot 1{\cdot}016} = 5{\cdot}10 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 0{\cdot}018$. $\lambda_\infty = 83{\cdot}9$ (H.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·0693	0·000826	$6{\cdot}83 \cdot 10^{-8}$
0·05	0·0950	0·001132	$6{\cdot}42$ „
0·025	0·1360	0·001621	$6{\cdot}58$ „
0·0125	0·1926	0·002357	$6{\cdot}95$ „
		Mittel	$6{\cdot}70 \cdot 10^{-8}$

$$\varkappa_0 = \frac{6{\cdot}7 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}0763 \cdot 1{\cdot}016} = 5{\cdot}04 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 0{\cdot}023$. $\lambda_\infty = 81{\cdot}9$ (H.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·0705	0·000861	$7{\cdot}42 \cdot 10^{-8}$
0·05	0·0975	0·001190	$7{\cdot}10$ „
0·025	0·1373	0·001670	$7{\cdot}04$ „
0·0125	0·1994	0·002435	$7{\cdot}43$ „
		Mittel	$7{\cdot}25 \cdot 10^{-8}$

$$\varkappa_0 = \frac{7{\cdot}25 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}0813 \cdot 1{\cdot}02} = 5{\cdot}10 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 0{\cdot}1$. $\lambda_\infty = 67$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·2038	0·0615	0·000916	$1{\cdot}72 \cdot 10^{-7}$
0·1019	0·0823	0·001228	$1{\cdot}54$ „
0·05095	0·1136	0·001695	$1{\cdot}47$ „
0·02547	0·1602	0·002391	$1{\cdot}46$ „
		Mittel	$1{\cdot}54 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}54 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}1583 \cdot 1{\cdot}093} = 5{\cdot}20 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 0{\cdot}2$. $\lambda_\infty = 61$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1985	0·0714	0·001170	$2{\cdot}72 \cdot 10^{-7}$
0·09925	0·0995	0·001639	$2{\cdot}64$ „
0·04962	0·1371	0·002246	$2{\cdot}51$ „
0·02481	0·1940	0·003180	$2{\cdot}52$ „
		Mittel	$2{\cdot}60 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{2{\cdot}6 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}2583 \cdot 1{\cdot}19} = 4{\cdot}93 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 0.5$. $\lambda_\infty = 55.5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0.2011	0.1102	0.001985	$7.94 \cdot 10^{-7}$
0.1006	0.1505	0.002712	7.42 „
0.0503	0.2089	0.003764	7.15 „
0.02515	0.2924	0.005268	7.02 „
		Mittel	$7.38 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{7.38 \cdot 10^{-7} \cdot 0.0583}{0.5583 \cdot 1.53} = 5.04 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 0.5$. $\lambda_\infty = 55.5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0.2019	0.1109	0.001998	$8.09 \cdot 10^{-7}$
0.1010	0.1517	0.002734	7.47 „
0.0505	0.2018	0.003798	7.31 „
0.02525	0.3033	0.005465	7.58 „
		Mittel	$7.64 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{7.64 \cdot 10^{-7} \cdot 0.0583}{0.5583 \cdot 1.53} = 5.21 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 1.0$. $\lambda_\infty = 53.5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0.1991	0.1847	0.003452	$2.38 \cdot 10^{-6}$
0.0996	0.2518	0.004707	2.22 „
0.0498	0.3483	0.006510	2.12 „
0.0249	0.4992	0.009331	2.19 „
		Mittel	$2.23 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{2.23 \cdot 10^{-6} \cdot 0.0583}{1.058 \cdot 2.2} = 5.59 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 1.0$. $\lambda_\infty = 53.5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0.1983	0.1758	0.003286	$2.15 \cdot 10^{-6}$
0.09915	0.2478	0.004632	2.14 „
0.04958	0 3465	0.006477	2.09 „
0.02479	0.4901	0.009161	2.10 „
0.01240	0.7078	0.01323	2.20 „
		Mittel	$2.14 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{2.14 \cdot 10^{-6} \cdot 0.0583}{1.058 \cdot 2.2} = 5.36 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 2.0$. $\lambda_\infty = 53.5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0.2019	0.3368	0.006295	$8.05 \cdot 10^{-6}$
0.1010	0.4608	0.008613	7.56 „
0.0505	0.6427	0.01201	7.38 „
0.02525	0.8963	0.01675	7.21 „
0.01263	1.258	0.02351	6.99 „
		Mittel	$7.43 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{7.43 \cdot 10^{-6} \cdot 0.0583}{2.058 \cdot 4} = 5.27 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 53{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1996	0·3359	0·006279	$7{\cdot}92 \cdot 10^{-6}$
0·0998	0·4633	0·008660	7·55 „
0·0499	0·6427	0·01201	7·29 „
0·02495	0·8998	0·01682	7·18 „
0·01248	1·263	0·02361	7·12 „
0·00624	1·799	0·03232	(6·74 „)
		Mittel	$7{\cdot}29 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{7{\cdot}29 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}0583}{2{\cdot}058 \cdot 4} = 5{\cdot}16 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 54{\cdot}5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·2018	0·5363	0·00984	$1{\cdot}97 \cdot 10^{-5}$
0·1009	0·7370	0·01352	1·87 „
0·0505	1·012	0·01857	1·77 „
0·02525	1·407	0·02582	1·73 „
0·01263	1·971	0·03616	1·68 „
0·00632	2·761	0·05066	1·71 „
		Mittel	$1{\cdot}79 \cdot 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}79 \cdot 10^{-5} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}058 \cdot 6{\cdot}4} = 5{\cdot}33 \cdot 10^{-8}.$$

$n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 54{\cdot}5$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1983	0·4948	0·00908	$1{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$
0·09915	0·7168	0·01285	1·74 „
0·04958	1·015	0·01862	1·75 „
0·02479	1·434	0·02631	1·76 „
0·01240	2·015	0·03697	1·76 „
0·00620	2·849	0·05227	1·79 „
		Mittel	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}74 \cdot 10^{-5} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}058 \cdot 6{\cdot}4} = 5{\cdot}18 \cdot 10^{-8}.$$

Das Mittel aus den 13 Versuchen mit wasserhaltigem Alkohol, bei denen der Wassergehalt von 0·018 bis 3·0 ansteigt, ist $5{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$. Diese Zahl sehe ich für richtiger an, als die durch die direkte Messung in absolutem Alkohol erhaltene ($6{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$). Sie wird auch durch reaktionskinetische Versuche, die später mitgeteilt werden sollen, wahrscheinlich gemacht.

4. Salicylsäure.

Die Versuche wurden mit einem Handelspräparat ausgeführt, das durch mehrfaches Umkristallisieren aus heissem Wasser gereinigt war.

Der Hauptteil der Untersuchung ist die Arbeit des Herrn K. V. Pahle, wozu eine Bestimmung von Herrn H. Hougen kommt.

Leitfähigkeit des salicylsauren Natriums. (P.)

$n = 0.005$.

v	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
λ_v	9·57	12·21	15·27	18·78	22·67	26·58	30·14	33·20	35·48	36·29

$\lambda_{\infty\,320-1280} = 44.58$ $\lambda_{\infty\,640-2560} = 44.7$ $(\lambda_{\infty\,1280-5120} = 41.55)$

Als wahrscheinlichster Wert für λ_∞ wurde **44·5** angenommen, woraus sich die entsprechende Grösse für die freie Säure zu **86·5** berechnet. Die im folgenden mitgeteilten Affinitätskonstanten, die im Vergleich mit den anderen Säuren sehr klein sind, zeigen einen Gang nach oben. Trotzdem habe ich mich nicht für berechtigt gehalten, die Korrektur für die Eigenleitfähigkeit des Alkohols anzubringen, denn diese ist in reinem Alkohol grösser als in der Säurelösung.

$n = 0$. $\lambda_\infty = 86$ (P.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·2	0·00895	0·0001035	$2.14 \cdot 10^{-9}$
0·1	0·0126	0·0001457	2·12 „
0·25	0·0204	0·0002358	(2·78 „)
		Mittel	$2.13 \cdot 10^{-9}$

$n = 0.004$. $\lambda_\infty = 83.8$ (P.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·2	0·0093	0·000111	$2.46 \cdot 10^{-9}$
0·1	0·0134	0·000160	2·56 „
		Mittel	$2.51 \cdot 10^{-9}$

$$\varkappa_0 = \frac{2.51 \cdot 10^{-9} \cdot 0.0583}{0.0623} = 2.35 \cdot 10^{-9}.$$

$n = 0.007$. $\lambda_\infty = 81.9$ (H.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·2	0·0097	0·0001174	$2.75 \cdot 10^{-9}$
0·1	0·0134	0·0001636	2·68 „
0·05	0·0197	0·0002403	2·89 „
0·1	0·0138	0·000168	2·84 „
0·05	0·0198	0·0002418	2·92 „
		Mittel	$2.82 \cdot 10^{-9}$

$$\varkappa_0 = \frac{2.82 \cdot 10^{-9} \cdot 0.0583}{0.0653} = 2.53 \cdot 10^{-9}.$$

$n = 0{\cdot}2$. $\lambda_\infty = 53{\cdot}5$ (P.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·2	0·0133	0·0002484	$1{\cdot}24 \cdot 10^{-8}$
0·1	0·0197	0·0003682	1·35 „
0·05	0·0276	0·0005160	1·33 „
0·2	0·0131	0·0002449	1·20 „
0·1	0·0190	0·0003552	1·26 „
0·2	0·0132	0·0002467	1·22 „
0·1	0·0190	0·0003552	1·26 „
		Mittel	$1{\cdot}27 \cdot 10^{-8}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}27 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}2583 \cdot 1{\cdot}19} = 2{\cdot}41 \cdot 10^{-9}.$$

$n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46$ (P.).

c	$\lambda_{v\parallel}$	γ	$\varkappa_n$
0·2	0·0298	0·0006478	$8{\cdot}40 \cdot 10^{-8}$
0·1	0·0436	0·0009478	8·99 „
0·05	0·0628	0·001365	9·33 „
0·025	0·0916	0·001990	(9·93 „)
		Mittel	$8{\cdot}91 \cdot 10^{-8}$

$$\varkappa_0 = \frac{8{\cdot}91 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}0583}{1{\cdot}058 \cdot 2{\cdot}2} = 2{\cdot}23 \cdot 10^{-9}.$$

$n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46$ (P.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·2	0·0551	0·001198	$2{\cdot}88 \cdot 10^{-7}$
0·1	0·0808	0·001751	3·17 „
0·05	0·1154	0·002509	3·15 „
0·025	0·1648	0·003583	3·22 „
0·0125	0·2456	0·005339	(3·58 „)
		Mittel	$3{\cdot}14 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{3{\cdot}14 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{2{\cdot}058 \cdot 4} = 2{\cdot}22 \cdot 10^{-9}.$$

$n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 47$ (P.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·2	0·0866	0·001843	$6{\cdot}80 \cdot 10^{-7}$
0·1	0·1242	0·002643	7·00 „
0·05	0·1760	0·003745	7·04 „
0·025	0·2516	0·005353	7·20 „
0·0125	0·3672	0·007813	(7·69 „)
0·00625	0·5248	0·00117	(7·89 „)
		Mittel	$7{\cdot}01 \cdot 10^{-7}$

$$\varkappa_0 = \frac{7{\cdot}01 \cdot 10^{-7} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}058 \cdot 6{\cdot}4} = 2{\cdot}09 \cdot 10^{-9}.$$

$n = 5{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 50$ (P.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·2	0·1615	0·003234	$2{\cdot}10 \cdot 10^{-6}$
0·1	0·2336	0·004672	2·19 „
0·05	0·3208	0·006616	2·21 „
0·025	0·4708	0·009416	2·24 „
0·0125	0·6728	0·01346	2·30 „
0·00625	0·9440	0·01888	2·33 „
		Mittel	$2{\cdot}23 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{2{\cdot}22 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}0583}{5{\cdot}058 \cdot 13} = 1\,98 \cdot 10^{-9}.$$

Als Mittel aus den verschiedenen $\varkappa_0$-Werten findet man $2{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$.

5. Trinitrobenzoesäure.

Das käufliche, ziemlich dunkel gefärbte Präparat wurde in warmem Äther gelöst, mit Tierkohle behandelt und mit Ligroin ausgefüllt. Diese Operation wurde dreimal wiederholt. Die Versuche sind mit Ausnahme einer Reihe, die von Herrn C. Görbitz bestimmt wurde, von Herrn M. Feigl ausgeführt.

Leitfähigkeit des trinitrobenzoesauren Natriums (F.).

v	21·48	42·96	85·93	171·8	343·7	687·4	1374·8	2750	
λ_v	14·26	17·61	21·24	24·92	28·48	31·68	34·45	36·54	
v	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
λ_v	—	16·87	20·42	24·06	27·64	30·79	33·87	35·69	37·67

I		II	
$\lambda_{\infty\ 343{\cdot}7-1374{\cdot}8}$	= 44·61	$\lambda_{\infty\ 320-1280}$	= 44·48
$\lambda_{\infty\ 687{\cdot}4-2750}$	= 44·81	$\lambda_{\infty\ 640-2560}$	= 44·21
		$\lambda_{\infty\ 1280-5120}$	= 44·03

Der wahrscheinlichste Wert ist demnach $\lambda_\infty = \mathbf{44{\cdot}5}$ für das Natriumsalz, woraus sich für die freie Trinitrobenzoesäure **86·5** berechnet.

Leitfähigkeit der Trinitrobenzoesäure.

$n = 0$. $\lambda_\infty = 86{\cdot}5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·09985	0·2291	0·002649	$7{\cdot}02 \cdot 10^{-7}$
0·04993	0·3173	0·003668	6·75 „
0·02477	0·4525	0·005231	6·87 „
		Mittel	$6{\cdot}88 \cdot 10^{-7}$

$n = 0$. $\lambda_\infty = 86{\cdot}5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_0$
0·1	0·2375	0·002725	$7{\cdot}44 \cdot 10^{-7}$
0·05	0·3296	0·003811	7·29 „
0·025	0·4500	0·005207	6·81 „
0·0125	0·6420	0·007431	6·95 „
		Mittel	$7{\cdot}12 \cdot 10^{-7}$

$n = 0{\cdot}1$. $\lambda_\infty = 59{\cdot}5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·09974	0·2726	0·004581	$2{\cdot}11 \cdot 10^{-6}$
0·04987	0·3836	0·006447	2·09 „
0·02494	0·5414	0·009098	2·08 „
0·01247	0·7713	0·01266	2·02 „
		Mittel	$2{\cdot}08 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{2{\cdot}08 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}1583 \cdot 1{\cdot}093} = 7{\cdot}02 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 0{\cdot}2$. $\lambda_\infty = 53{\cdot}5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·3194	0·00597	$3{\cdot}58 \cdot 10^{-6}$
0·05	0·4468	0·00835	3·52 „
0·025	0·6304	0·01168	3·45 „
0·0125	0·9144	0·01709	3·71 „
		Mittel	$3{\cdot}57 \cdot 10^{-6}$

$$\varkappa_0 = \frac{3{\cdot}57 \cdot 10^{-6} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}2583 \cdot 1{\cdot}19} = 6{\cdot}77 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 0{\cdot}5$. $\lambda_\infty = 48$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·09924	0·4880	0·01016	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$
0·04962	0·6874	0·01432	1·03 „
0·02481	0·9843	0·02049	1·06 „
0·01241	1·367	0·02848	1·04 „
		Mittel	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}05 \cdot 10^{-5} \cdot 0{\cdot}0583}{0{\cdot}5583 \cdot 1{\cdot}53} = 7{\cdot}17 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1	0·7762	0·01687	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-5}$
0·05	1·089	0·02368	2·87 „
0·025	1·520	0·03305	2·83 „
0·0125	2·115	0·04588	2·76 „
0·00625	2·935	0 06380	2·72 „
		Mittel	$2{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$

$$\varkappa_0 = \frac{2{\cdot}82 \cdot 10^{-5} \cdot 0{\cdot}0583}{1{\cdot}058 \cdot 2{\cdot}2} = 7{\cdot}06 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 46$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·09958	1·514	0·03292	$1{\cdot}12 \cdot 10^{-4}$
0·04979	2·115	0·04598	1·10 „
0·02490	2·986	0·06493	1·13 „
0·01245	4·017	0·08735	1·04 „
		Mittel	$1{\cdot}10 \cdot 10^{-4}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}10 \cdot 10^{-4} \cdot 0{\cdot}0583}{2{\cdot}058 \cdot 4} = 7{\cdot}79 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 2{\cdot}5$. $\lambda_\infty = 46{\cdot}5$ (F.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·09934	1·869	0·04019	$1{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$
0·04967	2·631	0·05659	1·69 „
0·02484	3·629	0·07936	1·70 „
0·01242	4·958	0·1066	1·58 „
		Mittel	$1{\cdot}66 \cdot 10^{-4}$

$$\varkappa_0 = \frac{1{\cdot}66 \cdot 10^{-4} \cdot 0{\cdot}0583}{2{\cdot}558 \cdot 5{\cdot}125} = 7{\cdot}39 \cdot 10^{-7}.$$

$n = 3{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 47$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$
0·1016	2·303	0·04898	$2{\cdot}56 \cdot 10^{-4}$
0·0508	3·171	0·06747	2·48 „
0·0254	4·339	0·09161	2·35 „
0·0127	5·885	0·1251	2·27 „
0·00635	7·973	0·1696	2·20 „
		Mittel	$2{\cdot}37 \cdot 10^{-4}$

$$\varkappa_0 = \frac{2{\cdot}37 \cdot 10^{-4} \cdot 0{\cdot}0583}{3{\cdot}058 \cdot 6{\cdot}4} = 7{\cdot}06 \cdot 10^{-7}.$$

Die Leitfähigkeit der Trinitrobenzoesäure ist schon früher von Braune[1]) sowohl in absolutem, wie in wasserhaltigem Alkohol bestimmt worden. Berechnet man diese Versuche mit dem von mir angenommenen λ_∞ und den oben entwickelten Formeln für den Wassereinfluss, so kommt man zu folgenden Zahlen:

Leitfähigkeit der Trinitrobenzoesäure nach Braune.

$n = 0$. $\lambda_\infty = 86{\cdot}5$.

v	λ_v	γ	$\varkappa_0$
5·5	0·165	0·001908	$6{\cdot}63 \cdot 10^{-7}$
11	0·231	0·002670	6·50 „
22	0·334	0·003861	6·80 „
		Mittel	$6{\cdot}67 \cdot 10^{-7}$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 198 (1913).

Dieser Wert stimmt befriedigend mit dem oben mitgeteilten ($7{\cdot}0 . 10^{-7}$ im Mittel) überein. Aus den Versuchen in wasserhaltigen Alkoholen berechnet sich $\varkappa_0$ wie folgt:

$\varkappa_0$ aus Braunes Versuchen in wasserhaltigen Alkoholen.

v	n	λ_v	λ_∞	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$
11	0·148	0·300	56·9	$2{\cdot}63 . 10^{-6}$	$6{\cdot}51 . 10^{-7}$
11	0·341	0·400	50·0	5·84 „	6·62 „
22	0·332	0·568	50·7	5·77 „	6·65 „
22	0·649	0·803	48·4	$1{\cdot}27 . 10^{-5}$	6·28 „
				Mittel	$6{\cdot}51 . 10^{-7}$

6. Pikrinsäure.

Die meisten Versuche wurden mit einem Präparat „pro analysi" ausgeführt, das noch einmal aus heissem Wasser umkristallisiert war. Diese Säure ist hauptsächlich von den Herren Schjerve und Feigl bearbeitet. Die Bestimmung von λ_∞ geschah durch Messung der Leitfähigkeiten des Natriumpikrats und des pikrinsauren Piperidins.

Leitfähigkeit des Natriumpikrats (F.).

v	40	80	160	320	640	1280	2560	5120
λ_v I	18·04	22·06	26·34	30·61	34·59	37·94	40·43	42·03
λ_v II	18·14	22·11	26·34	30·64	34·59	38·07	40·65	42·75

I	II
$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 50{\cdot}42$	$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 50{\cdot}72$
$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 50{\cdot}10$	$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 50{\cdot}97$
$\lambda_{\infty\ 1280-5120} = 48{\cdot}99$	$\lambda_{\infty\ 1280-5120} = 50{\cdot}72$

Ich nehme **51** als die wahrscheinlichste Zahl an. Die Versuche sind mit Calciumalkohol, der durch Durchleiten von trockener Luft von Ammoniak befreit war, ausgeführt. Bei den folgenden Versuchen wurde für Reihe I und III Calciumalkohol, für II Kalkalkohol vom Wassergehalt $n = 0{\cdot}12$ angewandt.

Leitfähigkeit des pikrinsauren Piperidins (S.).

v	20	40	80	160	320	640	1280	2560
λ_v I	15·43	19·10	23·59	28·13	32·96	37·61	41·50	44·37
λ_v II	15·55	19·24	23·54	28·30	33·18	37·79	41·83	44·80
λ_v III	—	—	23·41	28·16	33·09	37·86	42·09	44·98

I	II	III
$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 56{\cdot}04$	$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 56{\cdot}56$	$\lambda_{\infty\ 320-1280} = 57{\cdot}41$
$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 55{\cdot}88$	$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 56{\cdot}73$	$\lambda_{\infty\ 640-2560} = 57{\cdot}10$

56·6 ist als die wahrscheinlichste Zahl anzusehen. Wie man sieht, ist die Differenz zwischen dem Natrium- nnd Piperidinsalz 5·6, was mit den Versuchen mit Trichloressigsäure und dem in der ersten Mitteilung gefundenen Verhalten der entsprechenden Salze der Chlorwasserstoff- und Sulfosalicylsäure übereinstimmt. Für die freie Pikrinsäure ist λ_∞ mit **93** anzusetzen.

Leitfähigkeit der Pikrinsäure.

Wie es sich in den folgenden Versuchen zeigt, ist es bei Pikrinsäure nicht mehr möglich, eine einigermassen befriedigende Affinitätskonstante zu finden. Die $\varkappa$-Werte sinken stark mit abnehmender Konzentration, und zwar, wie auch zu erwarten war, um so stärker, je grösser der Wassergehalt des Alkohols ist, je stärker also die Dissoziation ist. Diese wird von einem Wassergehalt 0·5-norm. so stark, dass eine direkte Berechnung von λ_∞ möglich wird. Die Umrechnung der $\varkappa_n$-Werte in die $\varkappa_0$-Werte habe ich für jede einzelne Verdünnung vorgenommen.

$n = 0$. $\lambda_\infty = 93$.

c	λ_v S. I	λ_v S. II	λ_v F.	λ_v P.	λ_v Mittel	γ	$\varkappa_0$
0·1	3·827	3·825	3·806	3·79	3·81	0·04097	$1·75 . 10^{-4}$
0·05	5·108	5·100	5·072	5·06	5·09	0·05473	1·58 „
0·025	6·850	6·856	6·850	6·80	6·84	0·07355	1·46 „
0·0125	9·200	9·248	9·200	9·13	9·19	0·09882	1·35 „
0·00625	12·41	12·43	12·41	12·25	12·38	0·1331	1·28 „
0·003125	16·57	—	—	16·34	16·46	0·1770	1·16 „
0·001563	21·88	—	—	21·38	21·63	0·2326	1·11 „

$n = 0·005$[1]. $\lambda_\infty = 89·6$ (G.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	3·84	0·04286	$1·92 . 10^{-4}$	$1·76 . 10^{-4}$
0·05	5·26	0·05871	1·81 „	1·68 „
0·025	6·88	0·07679	1·60 „	1·46 „
0·0125	9·26	0·1034	1·49 „	1·37 „
0·00625	12·44	0·1388	1·40 „	1·28 „

$n = 0·025$[2]. $\lambda_\infty = 80·8$.

c	λ_v S.I	λ_v S.II	λ_v S.III	λ_v S.IV	λ_v F.	λ_v Mittel	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	3·943	3·967	3·970	3·959	3·920	3·95	0·04889	$2·51 . 10^{-4}$	$1·72 . 10^{-4}$
0·05	5·268	5·214	5·288	5·298	5·215	5·26	0·06510	2·26 „	1·55 „
0·025	7·052	6·956	7·084	7·112	6·996	7·04	0·08712	2·08 „	1·42 „
0·0125	9·464	9·328	9·512	9·552	9·376	9·45	0·1181	1·98 „	1·35 „
0·00625	12·64	12·51	12·71	12·77	12·56	12·64	0·1564	1·86 „	1·29 „

[1]) Der Wassergehalt wurde durch die Leitfähigkeit einer 0·1-norm. *HCl*-Lösung bestimmt.

[2]) Von hier ab sind alle Verdünnungen mit Wasser durch Zusetzen desselben

$n = 0{\cdot}05$. $\lambda_\infty = 73{\cdot}3$.

c	λ_v S.I	λ_v S.II	λ_v F.	λ_v G.	λ_v Mittel	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	4·121	4·107	4·098	4·119	4·11	0·05607	$3{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$
0·05	5·472	5·472	5·452	5·484	5·47	0·07462	3·01 „	1·55 „
0·025	7·332	7·320	7·308	7·352	7·32	0·09986	2·77 „	1·43 „
0·0125	9·808	9·808	9·768	9·848	9·81	0·1338	2·59 „	1·33 „
0·00625	13·08	13·08	13·07	13·10	13·10	0·1787	2·43 „	1·25 „

$n = 0{\cdot}075$. $\lambda_\infty = 69{\cdot}0$.

c	λ_v S.I	λ_v S.II	λ_v F.	λ_v Mittel	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	4·268	4·271	4·267	4·27	0·06188	$4{\cdot}07 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$
0·05	5·704	5·696	5·666	5·69	0·08246	3·71 „	1·52 „
0·025	7·624	7·640	7·578	7·61	0·0103	3·44 „	1·41 „
0·0125	10·20	10·24	10·13	10·19	0·1477	3·20 „	1·31 „
0·00625	13·55	13·58	13·44	13·52	0·1959	2·98 „	1·22 „

$n = 0{\cdot}1$. $\lambda_\infty = 66$ (S.).

c	λ_v I	λ_v II	λ_v Mittel	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	4·506	4·503	4·50	0·06818	$4{\cdot}99 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}69 \cdot 10^{-4}$
0·05	5·982	5·974	5·98	0·09061	4·51 „	1·53 „
0·025	7·968	7·952	7·96	0·1206	4·13 „	1·40 „
0·0125	10·58	10·56	10·57	0·1602	3·82 „	1·29 „
0·00625	14·02	13·98	14·00	0·2121	3·57 „	1·21 „

$n = 0{\cdot}2$. $\lambda_\infty = 60$ (S.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	5·31	0·0885	$8{\cdot}49 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}63 \cdot 10^{-4}$
0·05	7·04	0·1173	7·80 „	1·48 „
0·025	9·34	0·1557	7·18 „	1·36 „
0·0125	12·28	0·2047	6·60 „	1·25 „
0·00625	16·05	0·2675	6·11 „	1·12 „
0·003125	20·68	0·3447	5·67 „	1·08 „
0·001563	26·08	0·4347	5·22 „	0·99 „
0·0007813	32·12	0·5358	4·83 „	0·92 „

$n = 0{\cdot}5$. $\lambda_\infty = 56{\cdot}5$ (S.).

c	λ_v I	λ_v II	λ_v Mittel	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	7·70	—	7·70	0·1363	$2{\cdot}15 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-4}$
0·05	10·07	—	10·07	0·1782	1·93 „	1·35 „
0·025	13·00	—	13·00	0·2301	1·72 „	1·17 „
0·0125	16·75	16·68	16·72	0·2952	1·55 „	1·06 „
0·00625	21·10	21·03	21·07	0·3722	1·38 „	0·94 „

zu Calciumalkohol oder zu Kalkalkohol von bekanntem Wassergehalt bereitet, und zwar für jede Einzelreihe gesondert.

c	λ_v I	λ_v II	λ_v Mittel	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·003125	26·03	25·91	25·96	0·4586	$1{\cdot}21 \cdot 10^{-3}$	$0{\cdot}83 \cdot 10^{-4}$
0·0015625	31·24	31·11	31·17	0·5506	1·05 „	0·72 „
0·0007813	36·16	36·15	36·16	0·6391	0·89 „	0·61 „
0·0003906	—	40·45	40·45	0·7159	0·71 „	0·48 „
0·0001953	—	43·74	43·74	0·7742	0·52 „	0·35 „

$\lambda_{\infty\ 0{\cdot}001562-0{\cdot}0003906} = 56{\cdot}35$
$\lambda_{\infty\ 0{\cdot}0007813-0{\cdot}0001953} = 56{\cdot}66$
Mittel 56·5

$n = 1{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 52{\cdot}3$ (S.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	11·40	0·2180	$6{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}52 \cdot 10^{-4}$
0·05	14·58	0·2784	5·38 „	1·35 „
0·025	18·26	0·3491	4·68 „	1·17 „
0·0125	22·48	0·4298	4·05 „	1·01 „
0·00625	26·99	0·5161	3·47 „	0·87 „
0·003125	31·55	0·6033	2·87 „	0·72 „
0·0015625	35·83	0·6851	2·33 „	0·58 „
0·00078125	39·35	0·7524	1·79 „	0·45 „
0·0003906	41·95	0·8021	1·27 „	0·32 „
0·0001953	44·02	0·8417	0·87 „	0·22 „
0·00009765	45·81	0·8759	0·63 „	0·16 „

$\lambda_{\infty\ 0{\cdot}003125-0{\cdot}0007813} = 52{\cdot}63$ $\quad$ $\lambda_{\infty\ 0{\cdot}0015625-0{\cdot}0003906} = 52{\cdot}39$
$\lambda_{\infty\ 0{\cdot}0007813-0{\cdot}0001953} = 51{\cdot}97$ $\quad$ $\lambda_{\infty\ 0{\cdot}0003906-0{\cdot}00009765} = 52{\cdot}38$
λ_∞ im Mittel 52·3.

$n = 2{\cdot}0$. $\lambda_\infty = 49{\cdot}6$ (S.).

c	λ_v	γ	$\varkappa_n$	$\varkappa_0$ ber.
0·1	17·39	0·3506	$1{\cdot}89 \cdot 10^{-3}$	$1{\cdot}31 \cdot 10^{-4}$
0·05	21·32	0·4301	1·62 „	1·15 „
0·025	25·46	0·5133	1·35 „	0·96 „
0·0125	29·53	0·5954	1·10 „	0·78 „
0·00625	33·50	0·6754	0·87 „	0·62 „
0·003125	36·93	0·7446	0·68 „	0·48 „
0·0015625	39·74	0·8012	0·51 „	0·36 „
0·0007814	41·91	0·8450	0·38 „	0·27 „
0·0003906	43·38	0·8746	0·24 „	0·17 „
0·0001953	44·38	0·8948	0·16 „	0·11 „
0·0000977	45·58	0·9189	0·09 „	0·06 „

$\lambda_{0{\cdot}0625-0{\cdot}015625} = 50{\cdot}36$ $\quad$ $\lambda_{0{\cdot}03125-0{\cdot}0007813} = 50{\cdot}39$
$\lambda_{0{\cdot}0015625-0{\cdot}0003906} = 49{\cdot}59$ $\quad$ $\lambda_{0{\cdot}0007813-0{\cdot}0001953} = 48{\cdot}58$
$\lambda_{0{\cdot}0003906-0{\cdot}0000977} = 49{\cdot}53$
Mittel 49·6

Bei den eben mitgeteilten Versuchen mit Pikrinsäure mit grösseren Wassergehalten tritt deutlich hervor, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Pikrinsäureions wirklich grösser sein muss, als die des Chlorions, wie es aus den Leitfähigkeitsmessungen der Salze berechnet wurde. Diese Differenz soll 4 Einheiten betragen. Stellen wir die λ_∞-Werte der beiden Säuren bei den betreffenden Wassergehalten zusammen, so finden wir:

	$n = 0{\cdot}5$	$n = 1{\cdot}0$	$n = 2{\cdot}0$
Pikrinsäure:	56·5	52·3	49·6
Chlorwasserstoff:	50·5	48·5	48·3
Differenz:	6·0	3·8	1·3

Ob die Abweichungen von der Zahl 4 bei $n = 0{\cdot}5$ und $n = 2{\cdot}0$ dem wirklichen Sachverhalt entsprechen, oder ob sie auf Versuchsfehlern beruhen, wage ich nicht zu entscheiden. Dazu müssen erst mehrere Versuchsreihen vorliegen, die vorzunehmen ich vorläufig keine Gelegenheit habe.

Diskussion der Resultate.

Bei allen untersuchten Säuren, mit Ausnahme der Pikrinsäure, hat die oben entwickelte Gleichung (12) bis zu den höchsten angewandten Wassergehalten durchaus befriedigende Resultate gegeben. Die Leitfähigkeit dieser Säuren in Alkohol wird also durch Wasserzusätze in gleicher Weise beeinflusst. Dadurch gewinnt die Annahme, dass das allen Säuren gemeinsame Ion, das Wasserstoffion, mit dem Wasser ein Komplexion bildet, grosse Wahrscheinlichkeit. Es könnte zweifelhaft erscheinen, ob dieses Komplexion immer die Zusammensetzung $(H_2O, H^{\cdot})$ hat, wie ich es annehme, oder ob nicht bei grösseren Wasserkonzentrationen Ionen $(2H_2O, H^{\cdot})$ auftreten. Ich habe oben die Gründe auseinandergesetzt, die mir für die erste Annahme entscheidend zu sein scheinen[1]).

Was die Pikrinsäure anbelangt, so ist hier von einer Affinitätskonstante im eigentlichen Sinne des Wortes nicht mehr die Rede. Die Eigentümlichkeit, die man bei den starken Säuren in wässeriger Lösung beobachtet, dass der Ausdruck $\frac{\gamma^2 c}{1-\gamma}$ mit wachsender Verdünnung fällt, tritt schon in Methylalkohol bei verhältnismässig schwacher Dissociation auf, wie dies früher an der Pikrinsäure gezeigt wurde[2]). Bei äthyl-

[1]) Spätere Versuche über den Einfluss des Wassers auf die Alkoholyse von Salzen haben die Richtigkeit dieser Annahme feststellen können [vgl. Zeitschr. f. angew. Chemie **28**, 619 (1915)].

[2]) H. Goldschmidt u. A. Thuesen, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 35 (1912).

alkoholischen Lösungen ist diese Abweichung von der Theorie noch viel stärker, obgleich die Dissociation im Verhältnis zu der methylalkoholischen Lösung stark zurückgegangen ist.

Trotz dieses starken Fallens der $\varkappa$-Werte zeigt es sich aber bei der Pikrinsäure, dass bei gleichen Verdünnungen das Verhältnis zwischen $\varkappa_n$ und $\varkappa_0$ das theoretische ist, solange der Wasserzusatz nicht zu gross wird. Bis zur Wasserkonzentration $n = 1{\cdot}0$ zeigen die Werte in der Kolonne $\varkappa_0$ ber. leidliche Übereinstimmung mit den $\varkappa_0$-Werten in den Versuchen in wasserfreiem Alkohol.

Erst von da ab geht $\varkappa_0$ ber. gegen $\varkappa_0$ zurück, bei dem stärksten Wassergehalt, $n = 2{\cdot}0$, findet man $\varkappa_0$ ber. zu $1{\cdot}31.10^{-4}$ gegen $1{\cdot}75.10^{-4}$ bei der Säurekonzentration 0·1.

Betrachtet man die Leitfähigkeitsversuche in Alkoholen mit sehr kleinem Wassergehalt, so sieht man, dass die molekularen Leitfähigkeiten dadurch sehr wenig beeinflusst werden. Hierin verhalten sich also die schwachen Säuren ganz anders als die starken, z. B. Chlorwasserstoff- und Sulfosalicylsäure. Es ist also besser, die Bestimmung kleiner Wassergehalte im Alkohol durch die Leitfähigkeit von starken Säuren zu bestimmen, als mit schwachen, die Salzsäuremethode ist der Pikrinsäuremethode vorzuziehen. Dies ergibt sich aus folgender Überlegung:

Die molekulare Leitfähigkeit ist durch die Formel gegeben:

$$\lambda_v = \gamma . \lambda_\infty .$$

$\lambda_{\infty n}$ bei einem Wassergehalt n kann aus $\lambda_{\infty 0}$ nach der Formel (1) berechnet werden. Nun wird γ bei den starken Säuren durch kleine Wasserzusätze nur wenig geändert, so dass man es in erster Annäherung konstant setzen kann. Die Formel für die molekulare Leitfähigkeit

$$\lambda_v = \gamma\left(\lambda_{\infty 0} - \frac{42{\cdot}7\,n}{n + 0{\cdot}0583}\right)$$

zeigt, dass λ_v von Anfang an stark abnehmen muss. Bei schwachen Säuren dagegen nimmt γ von Anfang an zu, denn die Formel dafür ist (sehr kleine Werte von n vorausgesetzt):

$$\gamma_n = -\frac{1}{2}\frac{\varkappa_0}{c}\frac{n+r}{r} + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\varkappa_0}{c}\frac{n+r}{r}\right)^2 + \frac{\varkappa_0}{c}\frac{n+r}{r}},$$

woraus sich für die Leitfähigkeit ergibt:

$$\lambda_v = \left[-\frac{1}{2}\frac{\varkappa_0}{c}\cdot\frac{n+r}{r} + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\varkappa_0}{c}\cdot\frac{n+r}{r}\right)^2 + \frac{\varkappa_0}{c}\frac{n+r}{r}}\right] \cdot\left(\lambda_{\infty 0} - \frac{42{\cdot}7\,n}{n + 0{\cdot}0583}\right).$$

Für sehr schwache Säuren kann man schreiben:

$$\lambda_v = \sqrt{\frac{\varkappa_0}{c} \cdot \frac{n+r}{r}} \left(\lambda_{\infty 0} - \frac{42{\cdot}7\, n}{n + 0{\cdot}0583} \right).$$

Während also γ mit wachsendem n zunimmt, nimmt λ_∞ ab, und bei kleinen n heben sich diese beiden Einflüsse fast völlig auf. So erklärt es sich, dass z. B. die Leitfähigkeit von Trichlorbuttersäure in absolutem und in Alkohol mit 0·004-norm. Wassergehalt fast die gleiche ist. Ähnliches zeigen auch die Versuche mit den anderen Säuren. Ich wende darum nun, um den Wassergehalt sehr wasserarmer Alkohole zu bestimmen, die Salzsäuremethode an, die auch die Genauigkeit der reaktionskinetischen Methode (Veresterung von Phenylessigsäure) übertrifft. Bei grösseren Wassergehalten (etwa von 0·02-norm.) lässt sich die Pikrinsäuremethode gut benutzen. Übrigens haben derartige Wasserbestimmungen mit schwachen Säuren den Nachteil, dass sie durch ganz kleine Verunreinigungen des Alkohols stark beeinflusst werden können. Wir haben mitunter, und zwar nicht nur mit Calciumalkohol, sondern auch bei Kalkalkohol bei Anwendung der Pikrinsäuremethode abnorm niedrige Leitfähigkeiten beobachtet.

Was die λ_∞-Werte der untersuchten Säuren anbelangt, so ist es auffallend, wie wenig sie differieren, und dass, wenn Unterschiede vorkommen, diese nicht mit den Molekulargewichten in der Weise verknüpft sind, wie in wässeriger Lösung. Die geringe Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeiten durch das Molekulargewicht scheint übrigens für äthylalkoholische Lösungen ganz allgemein zu sein, wie aus einer von Herrn cand real. Anton Hougen in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeit hervorgeht. Er hat die Leitfähigkeit einer Reihe von Additionsprodukten von Alkyljodiden an Thioharnstoffen in Alkohol untersucht, wobei es sich herausgestellt hat, dass eine Vergrösserung des Gewichts des Kations auf beinahe das Dreifache die Wanderungsgeschwindigkeit nur unbedeutend beeinflusst.

Die hier mitgeteilten Resultate, sowohl die genauere Kenntnis der Dissociationskonstante der Säuren, wie die Feststellung des Einflusses des Wassers auf dieselben, sind natürlich von Bedeutung für die Frage nach der katalytischen Wirkung der Säuren bei der Esterbildung und ähnlichen Prozessen und nach der antikatalytischen Wirkung des Wassers bei derartigen Reaktionen. Auch die Erscheinung der Selbstveresterung, die manche Säuren zeigen, wird nun der Berechnung zugänglicher. Eine Schwierigkeit, die das letztgenannte Phänomen in manchen Fällen bietet, nämlich die Kenntnis der Affinitätskonstante

von sehr schwachen Säuren in Alkohol, wo die gewöhnliche Leitfähigkeitsmethode versagt, ist nun auch überwunden. Ich habe eine Methode ausgearbeitet, die gestattet, auch derartige kleine Affinitätskonstanten zu bestimmen.

Zusammenfassung.

1. Die Dissociation schwacher in Alkohol gelöster Säuren wird durch Wasserzusätze in allen untersuchten Fällen in gleicher Weise geändert. Diese Änderung wird von der Gleichgewichtskonstante für das System Wasserstoffion—Alkohol—Wasser und dem für alle Säuren gemeinsamen Faktor $1 + 0{\cdot}9n + 0{\cdot}3n^2$ geregelt

2. Die Leitfähigkeit bei unendlich grosser Verdünnung und die Affinitätskonstante wurden bei der Temperatur 25° für folgende Säuren festgestellt:

	1, 2, $C_6H_4(OH)COOH$	$CHCl_2COOH$	$C_4H_5Cl_3O_2$
λ_∞	86	94	87
$\varkappa_0$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-9}$	$5{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$	$1{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$
	$C_6H_2(NO_2)_3COOH$	CCl_3COOH	$C_6H_2(NO_2)_3OH$
λ_∞	86·5	88	93
$\varkappa_0$	$7{\cdot}0 \cdot 10^{-7}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$

Kristiania, Chemisches Laboratorium der Universität.
Im Juli 1915.

Über die Dynamik der Kohlensäureabspaltung aus organischen Verbindungen.

Von

Emil Baur und **R. Orthner.**

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 8. 15.)

Durch eine tausendfältige Erfahrung im Gebiete der anorganischen Chemie ist die Wissenschaft dazu gelangt, in der Umkehrbarkeit chemischer Reaktionen ein Prinzip zu erblicken. Grundsätzlich soll jede chemische Umsetzung zu einem Zustand führen, den wir als den des Gleichgewichtes bezeichnen und der so charakterisiert ist, dass in ihm die fragliche Reaktion gleich leicht im Sinn und Gegensinn vollzogen werden kann. Die Anwendung der Thermodynamik auf solche chemische Gleichgewichte führt dann zu den Sätzen über Massenwirkung und Phasenkoexistenz, die den Inhalt der chemischen Dynamik ausmachen.

So sehr sich nun auch das Prinzip der Umkehrbarkeit bewährt hat, so darf man doch die Frage aufwerfen, ob nicht im Gebiete der organischen Chemie die Struktur eine Beeinträchtigung der Umkehrbarkeit hervorbringen könnte. Ob z. B. die alkoholische Gärung umkehrbar ist, können wir nicht mit Sicherheit behaupten. Es könnte die Architektonik organischer Verbindungen eine starke Dissymmetrie zwischen Zerfall und Aufbau bedingen, derart, dass sich das Entzweite nicht mehr zusammenfügen liesse. Bestimmte Kenntnisse in dieser Richtung müssten zu einer Dynamik der Struktur führen und müssten auf das Wesen der Struktur selbst ein Licht werfen.

Eine Unvereinbarkeit mit der geltenden chemischen Dynamik tritt in Erscheinung, wenn sich Fälle aufweisen lassen, wo eine Reaktion zu einem solchen Zustande fortschreitet, der den abgeleiteten Bedingungen des Gleichgewichtes entspricht, während ihm das Fundament der Umkehrbarkeit fehlt. Die abgeleiteten Bedingungen sind: Einklang mit den Gesetzen der Massenwirkung und der Phasenkoexistenz.

Wir sind nun in der Tat auf gewisse Kohlensäureabspaltungen

gestossen, die im abgeleiteten Sinne Gleichgewichte sind und doch nicht umkehrbar sind. Darüber wollen wir in Kürze berichten[1]).

1. Versuche mit Eisenoxalaten.

Es gibt ein ziegelrotes, von Eder[2]) beschriebenes, basisches Ferrioxalat, das beim Erhitzen Kohlensäure entwickelt und einen olivengrünen, Ferrooxalat enthaltenden Rückstand hinterlässt. Wir vermuteten, dass dieses Salz, wegen grosser Unlöslichkeit und Komplexität verglichen mit dem mässig löslichen, gelben Ferrooxalat, eine verhältnismässig kleine Zerfallstendenz haben müsste, so dass die Maximaltension der Reaktion:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,Fe(C_2O_4) + 2\,CO_2$$

unschwer der Messung zugänglich sein sollte. Dies hat sich auch bewahrheitet, insofern als bei gewissen Temperaturen ein Grenzdruck schon unterhalb einer Atmosphäre sich einstellt. Dagegen ist es uns nicht gelungen, durch Erhöhung des Kohlensäuredruckes einen Umsatz im rückläufigen Sinne hervorzubringen. Die verschiedenen Arbeiten bestanden in folgendem:

a) Darstellung des basischen Ferrioxalates.

Das von Eder[3]) angegebene Verfahren ergibt nur geringe Ausbeuten. Eine kleine Abänderung half diesem Mangel ab. Wir verfuhren, wie folgt: 140 g Eisenchlorid und 120 g Kaliumoxalat werden in 1 Liter 96 %igem Alkohol gelöst. Durch die sauer reagierende Lösung leiten wir unter kräftiger Rührung einen Luftstrom, der vorher durch eine mit Ammoniak beschickte Waschflasche gegangen war. Nachdem sich Ferrihydroxyd abgeschieden hat, wird auf dem Wasserbad am Rückflusskühler acht Stunden lang gekocht. Es entsteht währenddessen ein voluminöser kirschroter Niederschlag. Dieser wird abgenutscht und mit Alkohol gewaschen, bis im Filtrat mit gelbem Blutlaugensalz nur noch schwache Blaufärbung eintritt. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller hat der Niederschlag ziegelrote Farbe. Ausbeute: 78 g.

Die Analyse dieser Substanz[4]) ergab als Zusammensetzung:

---

[1]) Ausführlicher in der Dissertation von Rud. Orthner, Über die Dynamik der Kohlensäureabspaltung usw. Zürich, Gebr. Leemann, 1915.

[2]) Handbuch der Photographie, 1. Bd., 2. Teil (Photochemie), 3. Aufl., S. 170. Halle 1906.

[3]) Loc. cit.

[4]) Vgl. Orthners Dissertation.

$K_3Fe(C_2O_4)_3$	29·16 %
$Fe_2(C_2O_4)_3$	18·69 „
Fe_2O_3	9·14 „
KCl	35·66 „
H_2O (als Differenz)	7·35 „
	100·00 %

Das neutrale Ferrioxalat steht also zu dem Eisenoxyd in einem Verhältnis wie 1 : 1·148 Molen, was ungefähr der Formel $Fe_2(C_2O_4)_3 . Fe_2O_3$ entspricht. Wie ersichtlich, ist das basische Oxalat stark mit Kaliumferrioxalat und Kaliumchlorid verunreinigt. Es erwies sich untunlich, diese Verunreinigungen durch fortgesetztes Auswaschen zu beseitigen, ohne das basische Ferrioxalat zugleich mit zu zersetzen. Aber die Dissociationsversuche verliefen so, dass man schliessen musste, dass der Gehalt des Präparates an Kaliumoxalat die Beobachtung des Verlaufes der Zersetzung des Ferrioxalates nicht stört.

b) Vorversuche.

Da bei hoher Temperatur das Ferrioxalat sich völlig in Fe_2O_3, CO_2 und CO zersetzt, so musste zunächst das Temperaturgebiet aufgesucht werden, wo die Zersetzung nach:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2Fe(C_2O_4) + 2CO_2 \qquad (1)$$

allein und mit messbarer Geschwindigkeit verläuft. Diesem Zwecke diente der folgende Versuch:

Etwa 6 g Substanz befanden sich in einem birnenförmigen Gefäss, das in einem Luftbadtrockenschrank eingeschlossen war und mittels eines Kapillarrohres und eines Kautschukschlauches mit einer Töplerpumpe in Verbindung stand. Das Steigrohr derselben war mit einer Marke versehen, die es erlaubte, eine etwaige Gasentwicklung durch Sinken des Quecksilberspiegels festzustellen. Die Temperatur wurde nun langsam gesteigert und von 80° angefangen, jeweils längere Zeit auf gleicher Höhe gehalten. Dabei ergab sich das in der Tabelle 1 zusammengestellte Verhalten (vgl. S. 78).

Nach dem 11. und 13. Versuch wurde je eine Analyse des entstandenen Gases ausgeführt; dieselbe geschah durch Absorption der gebildeten Kohlensäure mittels Kalilauge in einer Hempelschen Pipette. Das erste Mal war das Gas fast reine Kohlensäure: 99·2 % CO_2, 0·8 % Rest. Das zweite Mal zeigte sich dagegen bereits eine weitgehende Bildung von Kohlenoxyd. Es wurden nämlich nur mehr etwa $^3/_4$ des Gases von Kalilauge absorbiert: 76·3 % CO_2, 23·7 % Rest.

Tabelle 1.

	Temperatur in Graden	Dauer des Versuches	Ungefähre Änderung des Druckes in mm Quecksilbersäule	Verhalten
1.	80	8 St.	keine	Die Substanz zeigt keine Veränderung.
2.	100	8 St.	keine	„ „ „ „ „
3.	120	8 St.	keine	Das Phosphorpentoxyd im Trockenrohre der Pumpe beginnt zu zerfliessen und das Oxalat nimmt eine grünliche Farbe an.
4.	140	8 St.	3—4 mm	Das Oxalat wird dunkler und das Verhalten des Phosphorpentoxyds beweist, dass immer noch Wasser entweicht.
5.	150	8 St.	6 mm	Die Substanz ist gleichmässig dunkelgrün gefärbt; ein weiteres Zerfliessen des Phosphorpentoxyds ist nicht zu bemerken.
6.	160	8 St.	20 mm	Keine Änderung im Aussehen des Oxalats
7.	170	4 St.	12 mm	„ „ „ „ „ „
8.	180	4 St.	10 mm	„ „ „ „ „ „
9.	190	4 St.	15 mm	„ „ „ „ „ „
10.	200	4 St.	20 mm	„ „ „ „ „ „
11.	210	4 St.	50 mm	„ „ „ „ „ „
12.	220	4 St.	60—65 mm	„ „ „ „ „ „
13.	230	10 Min.	120—130 mm	Die Reaktion ist bereits ziemlich stürmisch; das Oxalat hat eine braunschwarze Farbe angenommen.
14.	230—240	etwa 5 Min.	Rasches Sinken des Quecksilberspiegels	Im Aussehen des Oxalats keine Veränderung.

Es zeigt sich also: Bei etwa 140° beginnt sich das basische Eisenoxalat im Vakuum langsam zu zersetzen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion war bei 160° immer noch so gering, dass man die zur Erreichung des Gleichgewichtes nötige Zeit auf etwa 2—3 Monate schätzen musste. Bis zu einer Temperatur von etwa 210° C verläuft die Reaktion ausschliesslich nach Gleichung (1). Von 230° angefangen zersetzt sich das Oxalat vollständig, daher erfolgte die Zersetzung jetzt plötzlich viel schneller, und das entstehende Gas enthält viel Kohlenoxyd. Als das für die Untersuchung geeignetste Temperaturintervall erscheinen demnach die Grenzen 160 und 200°.

c) Die Messung des Zersetzungsdruckes.

Nach dem Verlauf des Vorversuches war anzunehmen, dass der Gleichgewichtsdruck zwischen den angegebenen Temperaturen von der Grössenordnung einer Atmosphäre sein würde. Wir wählten daher für die Dissociationsversuche den in Fig. 1 abgebildeten Apparat.

Das birnenförmige Gefäss G von etwa 30 ccm Inhalt diente zur Aufnahme des basischen Ferrioxalates. Es stand mittels des Kapillarrohres R mit der Kugel K in Verbindung, die zur Aufnahme von Phosphorpentoxyd diente. Von der anderen Seite mündete in diese Kugel ein horizontaler Ansatz des Manometers M. Als solches diente ein U-förmig gebogenes Kapillarrohr, dessen beide Schenkel eine Länge von je 1 m hatten, so dass es einen Druck von mehr als einer Atmosphäre zu messen erlaubte. Der Rohransatz a konnte durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit einer Töplerpumpe verbunden werden. Das Verbindungsrohr r diente dazu, das Evakuieren des Apparates nach dem Einfüllen des Quecksilbers zu ermöglichen. Als Heizvorrichtung wurde das Luftbad L verwendet; dasselbe bestand aus einem aus Zinkblech verfertigten Hohlzylinder m, der unten durch eine Asbestplatte P' geschlossen und von einem gleichfalls aus Zinkblech verfertigten Mantel m' umgeben war. Nach oben war der Apparat durch die Asbestplatte P geschlossen. Das Thermometer T diente zum Ablesen der Temperatur. Die Heizung erfolgte durch einen Rundbrenner, der einige Zentimeter unterhalb des Hohlzylinders m angebracht war; ihre Regulierung geschah durch einen Luftregulator gewöhnlicher Konstruktion, der sich naturgemäss neben dem Gefäss G und dem Thermometer innerhalb des Luftbades befand.

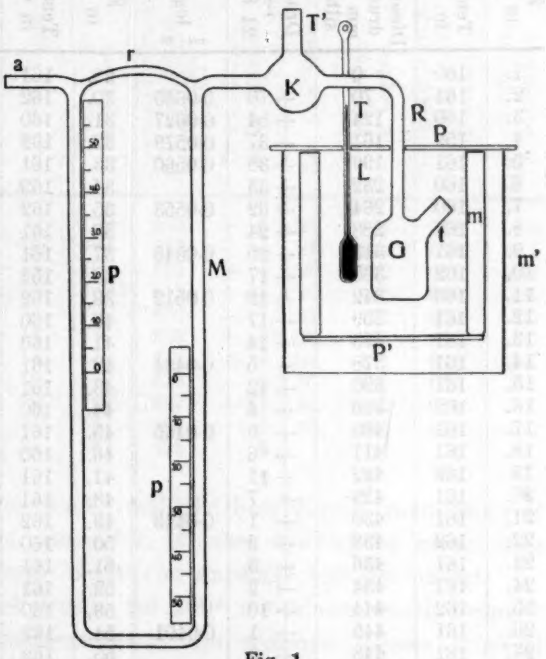


Fig. 1.

Nachdem das Manometer mit Quecksilber und K und G mit Phosphorpentoxyd und der Substanz beschickt sind, wird t und T' zugeschmolzen und durch Verbinden von a mit der Pumpe evakuiert. Hierauf wird langsam erhitzt. Bei 118° beginnt sich Wasser zu entwickeln, das vom Phosphorpentoxyd aufgenommen wird. Bei 160° ent-

wickelt sich im Verlauf von 24 Stunden etwas Gas. Hierauf wird nochmals evakuiert und schliesslich bei a und r abgeschmolzen.

Tabelle 2 enthält die nun folgenden Ablesungen. Die Beobachtungen wurden je einmal am Tage, und zwar immer um 12 Uhr mittags ausgeführt.

Tabelle 2.

Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden	$\frac{1}{t}\log\frac{494}{494-p}$	Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden	$\frac{1}{t}\log\frac{494}{494-p}$
1.	160	0			29.	161	455	+ 1	
2.	161	70	+ 70	0·0663	30.	162	464	+ 9	
3.	160	124	+ 54	0·0627	31.	160	460	− 4	0·0387
4.	159	161	+ 37	0·0579	32.	162	466	+ 6	
5.	161	199	+ 38	0·0560	33.	161	466	0	
6.	160	232	+ 33		34.	162	469	+ 3	
7.	160	264	+ 32	0·0553	35.	162	470	+ 1	
8.	162	288	+ 24		36.	161	473	+ 3	
9.	161	313	+ 25	0·0545	37.	161	473	0	
10.	162	330	+ 17		38.	159	472	− 1	0·0365
11.	160	342	+ 12	0·0512	39.	162	483	+ 11	
12.	161	359	+ 17		40.	160	481	− 2	
13.	161	373	+ 14		41.	160	482	+ 1	
14.	161	378	+ 5	0·0484	42.	161	483	+ 1	
15.	161	390	+ 12		43.	161	485	+ 2	
16.	162	396	+ 6		44.	160	488	+ 3	
17.	161	405	+ 9	0·0465	45.	161	488	0	
18.	161	411	+ 6		46.	160	493	+ 5	
19.	162	422	+ 11		47.	161	493	0	
20.	161	429	+ 7		48.	161	494	+ 1	
21.	161	430	+ 1	0·0443	49.	162	494	0	
22.	162	433	+ 3		50.	160	493	− 1	
23.	161	436	+ 3		51.	161	494	+ 1	
24.	161	434	− 2		52.	161	494	0	
25.	162	444	+ 10		53.	160	493	− 1	
26.	161	445	+ 1	0·0401	54.	162	494	+ 1	
27.	161	448	+ 3		55.	162	493	− 1	
28.	164	454	+ 6		56.	161	494	+ 1	

Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, schwankte die Temperatur im allgemeinen zwischen 160 und 162°. Nur zweimal sank sie auf 159° und einmal stieg sie offenbar infolge eines Fehlers im Thermoregulator bis auf 164°; doch dürfte diese Steigerung nur von kurzer Dauer gewesen sein, da sie keinerlei abnormale Drucksteigerung hervorrief. Die Druckkurve nähert sich, wie Fig. 2 zeigt, asymptotisch dem Werte von 494 mm; abgesehen von einigen kleinen Unebenheiten, die wahrscheinlich auf vorübergehende nächtliche Temperaturschwankungen zurückzuführen sind, ist ihr Verlauf glatt und regelmässig.

Auf die letzte Spalte der Tabelle 2 kommen wir weiter unten zurück.

In unmittelbarem Anschluss wurde mit der gleichen Substanz eine zweite Reihe von Messungen bei 180° ausgeführt. Die Temperatur liess sich jetzt allerdings nicht mehr so genau regulieren, sie schwankte zwischen den Werten 179 und 182°.

Die erhaltenen Daten sind in der Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3.

Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden	Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden	Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden
1.	180	499	0	12.	179	593	+ 9	23.	181	628	0
2.	181	531	+ 32	13.	181	597	+ 4	24.	181	629	+ 1
3.	180	525	− 6	14.	180	601	+ 4	25.	180	631	+ 2
4.	179	538	+ 13	15.	182	612	+ 11	26.	181	630	− 1
5.	181	548	+ 10	16.	180	609	− 3	27.	181	630	0
6.	180	550	+ 2	17.	181	618	+ 9	28.	180	630	0
7.	180	556	+ 6	18.	179	619	+ 1	29.	181	631	+ 1
8.	182	564	+ 8	19.	179	616	− 3	30.	180	630	− 1
9.	180	567	+ 3	20.	182	627	+ 11	31.	180	629	− 1
10.	180	574	+ 7	21.	181	627	0	32.	182	631	+ 2
11.	180	584	+ 10	22.	182	628	+ 1				

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, verläuft diese Kurve nicht mehr so regelmässig wie die erste. Immerhin ist aber deutlich zu sehen, dass sie sich asymptotisch einem Werte von ungefähr 632 mm nähert.

Ein weiterer Versuch wurde bei 200° mit einem neuen Präparat von etwas anderer Zusammensetzung unternommen. Dieses Präparat war zuvor, um das Wasser auszutreiben, an der Luft 12 Stunden lang auf 180° erhitzt worden, wobei es eine dunklere Farbe angenommen hatte.

Nach dem Erhitzen hatte die Substanz die folgende Zusammensetzung:

$K_3Fe(C_2O_4)_3$	27·56 %
$Fe_2(C_2O_4)_3$	13·82 „
Fe_2O_3	17·17 „
KCl	40·13 „
H_2O als Differenz	1·32 „
	100·00 %

Hier entspricht also 1 Mol $Fe_2(C_2O_4)_3$ 2·92 Molen Fe_2O_3. Das obige basische Oxalat hat also annähernd die Formel:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 . 3\,Fe_2O_3.$$

Folgende Drucke wurden gemessen (Tabelle 4):

Tabelle 4.

Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden	Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden	Zeit t in Tagen	Temperatur in Graden	Dissociationsdruck p in mm Quecksilbersäule	Druckdifferenz in 24 Stunden
1.	200	0		11.	202	193	+ 11	21.	200	253	+ 4
2.	200	41	+ 41	12.	200	201	+ 8	22.	202	257	+ 4
3.	200	82	+ 41	13.	200	212	+ 11	23.	201	259	+ 2
4.	200	117	+ 35	14.	197	218	+ 6	24.	200	260	+ 1
5.	200	143	+ 26	15.	198	225	+ 7	25.	200	259	− 1
6.	200	159	+ 16	16.	199	231	+ 6	26.	202	260	+ 1
7.	201	166	+ 7	17.	201	234	+ 3	27.	201	260	0
8.	202	173	+ 7	18.	201	239	+ 5	28.	200	259	− 1
9.	200	176	+ 3	19.	200	244	+ 5	29.	202	261	+ 2
10.	201	182	+ 6	20.	199	249	+ 5	30.	200	260	− 1

Wie ersichtlich, ist der Gleichgewichtsdruck bei dieser Substanz viel niedriger als bei der zuerst verwendeten; dies hängt ohne Zweifel damit zusammen, dass das hier verwendete Oxalat weniger an Eisen

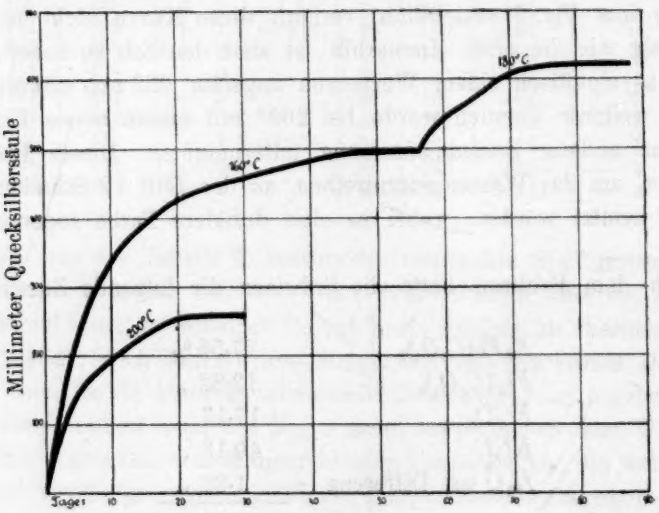


Fig. 2.

gebundene Oxalsäure enthält als das für die beiden ersten Versuche benutzte. Im übrigen verläuft die Druckkurve, wie Fig. 2 zeigt, ziemlich regelmässig und nähert sich asymptotisch einem Werte von ungefähr 261 mm.

Fig. 2 bringt den Inhalt der Tabellen 2—4 zur graphischen Darstellung.

d) Kondensationsversuche.

Das bewegliche chemische Gleichgewicht erfordert die Umkehrbarkeit einer Reaktion grundsätzlich nur in nächster Nähe der Gleichgewichtslage, hier aber ganz unbedingt. Um also die im vorigen Abschnitt beobachteten Grenzdrucke als Gleichgewichtsdrucke zu charakterisieren, war es das nächstliegende, den Versuch der Umkehrung unserer Reaktion (1) unmittelbar an den zuletzt beschriebenen dritten Dissociationsversuch anzuschliessen, durch einfaches Erniedrigen der Temperatur auf etwa 180°. Dieser Temperatur entspricht nämlich ein niedrigerer Gleichgewichtsdruck als der Versuchstemperatur von 200°; wenn daher der Vorgang tatsächlich umkehrbar ist, so müsste nach der in wenigen Minuten eintretenden, durch die Volumkontraktion des Gases hervorgerufenen Druckerniedrigung ein weiteres langsames Sinken des Quecksilberspiegels festzustellen sein, bis sich der neue Gleichgewichtsdruck eingestellt hat. Davon war aber nichts zu bemerken. Wir erhielten durch Erniedrigung der Temperatur von 200 auf 180° eine sofortige Druckabnahme um 2 mm als thermischen Effekt. Weiter trat während vier Tagen keine Änderung ein. Dasselbe wiederholte sich bei neuerlicher Temperaturerniedrigung auf 170°. Die erwartete Umkehrung der Reaktion ist also ausgeblieben.

Nun war noch zu prüfen, ob nicht gerade in grosser Entfernung von der Gleichgewichtslage, also durch Anwendung von Kohlensäure unter hohem Druck, eine merkliche Geschwindigkeit der Kondensation zu erzielen wäre. Wir gingen also zu Versuchen über, ähnlich wie sie Schaper[1]) an wässerigen Lösungen von Kaliumferrooxalat ausgeführt hat. Derselbe setzte ein Gemisch von Kaliumferrooxalat und Kaliumoxalat zunächst bei gewöhnlichem Druck und dann bei 50 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur dem Einfluss von Kohlensäure aus und bemerkte im letzteren Falle die Bildung von 12% Eisen der Oxydstufe. Schaper versichert zwar, dass dieses Resultat ausserhalb der Fehlergrenzen liege, gibt jedoch selbst zu, dass die Ungenauigkeit seiner analytischen Methode „bedeutend" sei.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 3 (1910).

In der Tat ist es, um zweifelsfreie Bestimmungen zu machen, nicht genügend, die Oxalsäure indirekt, durch Messen des im Versuch gebildeten Eisenoxyds, nachzuweisen. Man musste ein Verfahren haben, um Oxalsäure neben Eisenoxyd und Eisenoxydul unmittelbar zu bestimmen. Wir haben dieses Ziel auf folgendem Wege erreicht:

1 g der zu untersuchenden Substanz (ein Ferrooxalat, das beliebige Mengen Ferrioxalat enthalten kann) wird in 50 ccm Schwefelsäure (1 : 1) gelöst. Die Lösung wird auf 250 ccm aufgefüllt und dient als Stammflüssigkeit für eine Reihe von Bestimmungen. 25 ccm oder — bei geringer Menge von Oxalsäure — 50 ccm werden herauspipettiert und in einem Erlenmeyerkolben mit Kalilauge versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht. Nun setzt man in der Kälte einen oder zwei Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (30 %) zu und schüttelt um, wodurch sich das Ferrohydroxyd sofort in Ferrihydroxyd verwandelt. Der ursprünglich schmutzig grüne Niederschlag hat jetzt eine hellbraune Farbe angenommen. Nunmehr kocht man einige Minuten lang, um einen etwaigen Überschuss von Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen, und löst hierauf den Niederschlag durch Zusatz von 25 ccm der oben angegebenen Schwefelsäure. Die Lösung enthält alles Eisen in der Oxydstufe und die unveränderte Menge der Oxalsäure. Letztere titriert man mit Kaliumpermanganat. Handelt es sich darum, das Eisenoxydul zu bestimmen, so entnimmt man der Stammlösung abermals 25 oder 50 ccm und titriert sofort im Kohlensäurestrom, ohne vorher das Eisen auszufällen und zu oxydieren. So erhält man die Summe von Eisenoxydul und Oxalsäure und kann das erstere daher berechnen. Die Bestimmung des Gesamteisens endlich geschieht folgendermassen: 25 ccm der Stammlösung werden in einem bedeckten Becherglas mit viel Wasserstoffsuperoxyd (etwa 10 ccm) behandelt und längere Zeit gekocht; hierbei verwandelt sich das Eisenoxydul sofort in Oxyd, während die Oxalsäure allmählich vollkommen zerstört wird, so dass nach etwa 10 Minuten keine Spur derselben mehr nachzuweisen ist. Es handelt sich hierbei ohne Zweifel um eine induzierte Reaktion, wobei das Wasserstoffsuperoxyd als Aktor, das Eisen als Induktor und die Oxalsäure als Akzeptor wirkt. Nach Verlauf der erwähnten Zeit fällt man das Eisen mit Ammoniak und wägt als Fe_2O_3[1]).

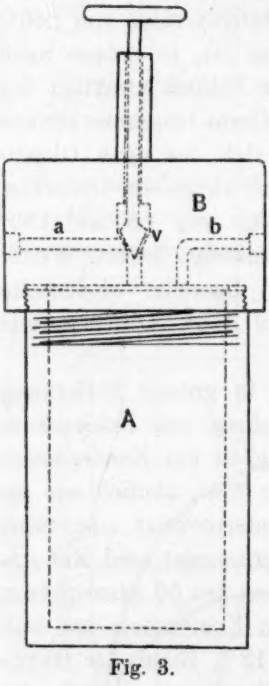


Fig. 3.

Zur Ausführung der Druckversuche dienten die in Fig. 3 und 4 veranschaulichten Anordnungen.

In Fig. 3 ist *A* ein starkwandiges Gefäss aus Eisen von einer Höhe von 18 und einem inneren Durchmesser von 7 cm; es ist oben geschlossen durch den Deckel *B*, der durch Vermittlung einer Bleidichtung luftdicht auf *A* aufgeschraubt werden

[1]) Beleganalysen in R. Orthners Dissertation S. 24—25.

kann. Dieser Deckel hat zwei Bohrungen *a* und *b*; die erstere lässt sich luftdicht mit der Kohlensäurebombe, die letztere mit dem Manometer verbinden. *a* kann durch Schliessen des konischen Ventils *V* vollkommen von aussen abgeschlossen werden. Um den Apparat erwärmen zu können, stellten wir ihn in ein Ölbad, dessen Temperatur sich durch einen Thermoregulator gewöhnlicher Konstruktion regulieren liess.

In Fig. 4 ist *R* ein starkwandiges Eisenrohr, das zur Aufnahme der Substanz dient und durch den Flantsch *F* mit der Kohlensäurebombe einerseits und mit dem Manometer andererseits in Verbindung steht. Auf der anderen Seite ist das Rohr durch eine Schraube verschliessbar. Als Dichtung dienen auf beiden Seiten Bleiringe *B*. *R* ist von einem zweiten, beiderseits offenen Eisenrohr *R'* umgeben, das mit isoliertem Nickeldraht umwickelt ist; derselbe dient zum Heizen des Appa-

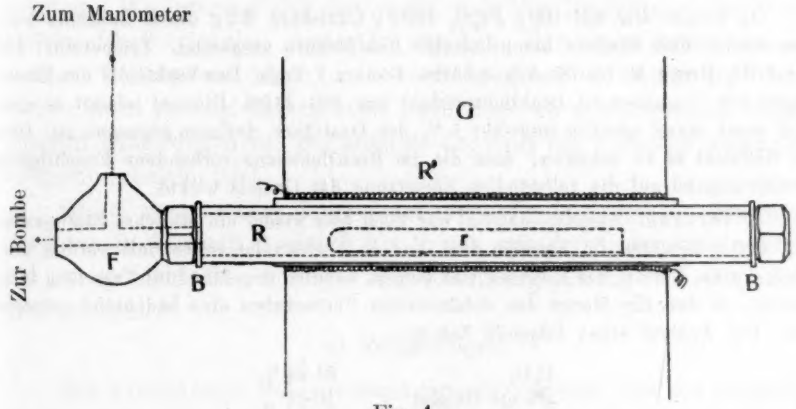


Fig. 4.

rates mittels eines elektrischen Stromes. Um eine möglichst gute Wärmeisolierung zu erreichen, sind beide Rohre von einem zylindrischen Gefäss *G* umgeben, das mit gebrannter Magnesia gefüllt ist. Zum Messen der Temperatur verwendeten wir ein Thermoelement, dessen Lötstelle sich an der Aussenseite von *R*, zwischen diesem und *R'* verschieben liess. Durch den Nickeldraht wurde ein Wechselstrom von 7—8 Ampère geleitet, wodurch sich der mittlere Teil des Rohres auf ungefähr 200° erwärmte. Zur Aufnahme der Substanz diente ein 15 cm langes Glasrohr *r*.

Es wurden vier Versuche mit verschiedenen ferrooxalathaltigen Präparaten ausgeführt. Jeweils wurde vor und nach der Einwirkung der komprimierten Kohlensäure das Verhältnis der Oxalsäure zum Gesamteisen durch Analyse festgestellt. Folgendes sind die Versuchsdaten:

1. Versuch. Es wird eine Paste gemacht aus 5 g Ferrooxalat mit ungefähr der gleichen Menge frisch gefällten Eisenhydroxyds. Das Ferrooxalat hatte die Zusammensetzung:

C_2O_4	49·02 %
Fe als Oxydul	30·80 „
Fe als Oxyd	1·33 „
H_2O als Differenz	18·85 „
	100·00 %

Die Paste enthielt 96·88 g Oxalsäure auf 100 g Fe_2O_3. Sie wurde sieben Tage lang der Einwirkung von komprimierter Kohlensäure bei 50—55 Atmosphären und 160—170° C. ausgesetzt. Die Untersuchung der Substanz nach Beendigung des Experimentes ergab ein Verhältnis von 100 g Fe_2O_3 zu 98·96 g Oxalsäure. Demnach müssten sich etwa 2 % der letzteren neugebildet haben.

2. Versuch. Derselbe wurde ausgeführt mit einem basischen Eisenoxalat, das nach dem auf S. 76 beschriebenen Verfahren hergestellt und durch Erhitzen im Vakuum zum Teil in Ferrooxalat verwandelt worden war. Nach dieser Operation zeigte die Substanz folgende Zusammensetzung:

C_2O_4	25·87 %
Fe als Oxydul	2·35 „
Fe als Oxyd	12·98 „

Es kamen also auf 100 g Fe_2O_3 120·9 g Oxalsäure. 5·2 g dieser Substanz wurden wieder dem Einfluss komprimierter Kohlensäure ausgesetzt. Temperatur: 155 bis 170°, Druck 48 bis 55 Atmosphären. Dauer: 7 Tage. Das Verhältnis des Eisenoxyds zur Oxalsäure im Reaktionsprodukt war 100 : 115·6. Diesmal scheint es also, dass sogar etwas, nämlich ungefähr 5 % der Oxalsäure, verloren gegangen ist. Dies ist vielleicht so zu erklären, dass die im Reaktionsraum vorhandene Feuchtigkeit beschleunigend auf die vollständige Zersetzung des Oxalats wirkte.

3. Versuch. Ausgangsmaterial war auch hier wieder ein basisches Eisenoxalat, das durch Erhitzen im Vakuum zum Teil in Ferrooxalat verwandelt worden war. Doch wurde diesmal das Erhitzen viel länger, nämlich ungefähr fünf Tage lang fortgesetzt, so dass die Menge des entstandenen Ferrooxalats eine bedeutend grössere war. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C_2O_4	31·24 %
Fe als Oxydul	10·64 „
Fe als Oxyd	3·71 „

Hier kamen also auf 100 g Fe_2O_3 155·5 g Oxalsäure. Etwa 5 g dieser Substanz wurden sieben Tage lang bei einem Druck von 50—55 Atmosphären und einer Temperatur von 210—230° dem Einfluss komprimierter Kohlensäure ausgesetzt. Nach dem Versuch zeigte die Analyse ein Verhältnis von 100 g Fe_2O_3 zu 136·7 g Oxalsäure. Es scheinen also etwa 12 % der Oxalsäure verloren gegangen zu sein. Der Grund hierfür dürfte in derselben Richtung zu suchen sein wie oben.

4. Versuch. Etwa 6 g frisch gefälltes, selbst bereitetes Ferrooxalat von der Zusammensetzung:

C_2O_4	45·10 %
Fe als Oxydul	27·72 „
Fe als Oxyd	1·36 „
H_2O als Differenz	25·82 „
	100·0 %

werden vier Tage lang mit Kohlensäure behandelt. Temperatur: 192—200°, Druck: 48—54 Atmosphären. Vor dem Versuch enthält das Salz auf 100 g Fe_2O_3 111·1 g Oxalsäure. Nach dem Versuch ergab die Analyse ein Verhältnis von 100 g Fe_2O_3 zu 110·8 g Oxalsäure. Auch hier hatte also eine allerdings geringe Zersetzung des Oxalats und keine merkliche Neubildung stattgefunden.

Fassen wir die Versuchsergebnisse zusammen, so müssen wir sagen: Nach dem Verlaufe der Dissociationsversuche scheint erwiesen zu sein, dass die Reaktion:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,Fe(C_2O_4) + CO_2$$

in ihrem Verlaufe von links nach rechts zu einem Gleichgewicht führt. Dagegen hat die versuchte Durchführung des umgekehrten Vorganges in drei von vier Fällen zu einem negativen Ergebnis geführt. Bloss beim ersten Versuch ergab sich scheinbar eine Neubildung von Oxalsäure. Der positive Ausfall dieses Versuches dürfte aber nur auf einer geringen Entmischung der verwendeten Stoffe $Fe(OH)_3$ und $Fe(C_2O_4)$ beruhen. Wir müssen also schliessen, dass die Umkehrung der Dissociation des Ferrioxalats weder in der Nähe der beobachteten anscheinenden Gleichgewichtslage noch auch in grösserer Entfernung davon stattzufinden vermag. Es erscheint zweifelhaft, ob sich angesichts unserer jetzigen Erfahrungen das gegenteilige Ergebnis der Versuche Schapers aufrecht erhalten lässt.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Analysen der Ausgangsprodukte in Versuch 2 und 3 im Verein mit der Gasanalyse unter b) die stöchiometrische Aussage der Reaktionsgleichung (1) vollkommen sicherstellen.

e) Folgerungen.

Das kinetische Massenwirkungsgesetz verlangt, dass die Geschwindigkeit v (= Konzentrationsabnahme pro Zeiteinheit) proportional der Entfernung Δ vom Gleichgewicht sei, wobei diese gegeben ist durch den Ausdruck:

$$\Delta = (A)^\alpha (B)^\beta \ldots - K(L)^\lambda (M)^\mu \ldots$$

(Die eingeklammerten A, $B \ldots$ L, $M \ldots$ sind die Konzentrationen der verschwindenden und der entstehenden Stoffe; α, $\beta \ldots$ deren stöchiometrische Koeffizienten und K die Gleichgewichtskonstante.) Das kinetische Massenwirkungsgesetz wird ferner dahin verstanden, dass der Koeffizient k der Gleichung:

$$v = k \,.\, \Delta$$

unveränderte Geltung behalten soll, wenn Δ von positiven zu negativen Werten übergeht, d. h. wenn die Richtung der Reaktion sich umkehrt. Die graphische Darstellung dieses Verhaltens ergibt für die Kurve der Reaktionsgeschwindigkeit eine gerade Linie, die für unseren Fall leicht zu konstruieren ist. Tragen wir senkrecht zu einer Strecke OP, auf der ein Punkt π den Kohlensäuredruck des Ferrioxalatgleichgewichtes bedeutet, während P einen höheren und O den Druck Null vorstellt,

die Geschwindigkeiten v auf, so würde die Gerade MN der Fig. 5 die Reaktionsgeschwindigkeiten darstellen, die das kinetische Massenwirkungsgesetz verlangt. $-v$ ist die Geschwindigkeit der Gegenreaktion.

Im Gegensatz hierzu liefert unsere Untersuchung eine Geschwindigkeitskurve von der Gestalt der gestrichelten Linie $Mm\pi P$, nämlich zwischen P und π gar keine Reaktion und zwischen O und π Ge-

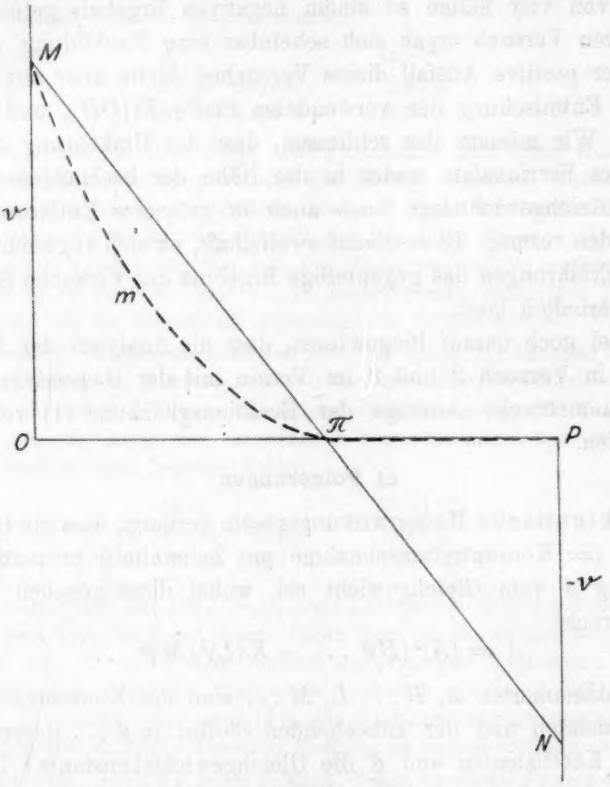


Fig. 5.

schwindigkeiten, die nicht der Geraden $M\pi$ folgen, sondern einer Kurve, die π wahrscheinlich berührend erreicht.

Dies geht aus der Tabelle 2 hervor, in deren letzter Spalte die Konstante $k' = 0{\cdot}434\ k = \frac{1}{t}\log\frac{\pi}{\pi - p}$ nach dem Gesetz der ersten Ordnung berechnet ist. Aus der Anfangsgeschwindigkeit:

$$-\left(\frac{dp}{dt}\right)_{t=0} = k\pi$$

erhält man: $k' = 0{\cdot}434 \cdot \frac{70}{494} = 0{\cdot}0615.$

Durch diese Konstante sollte die Neigung der Geraden $M\pi$ bestimmt sein, wenn der Vorgang nach der ersten Ordnung erfolgt. Statt dessen erhalten wir regelmässig abnehmende Konstanten, die von 0·0663 bis herab auf 0·0365 auszuwerten waren. Sie bestimmen eine Kurve von dem Charakter $Mm\pi$. Der Kontinuität halber wird man verlangen, dass sie die Abszisse in π berührt. (Vgl. den Zusatz am Schluss dieser Abh.)

Während also die Kinetik einer umkehrbaren Reaktion durch die Gerade $M\pi N$ bestimmt ist, finden wir für die Kinetik der nichtumkehrbaren Reaktion eine Kurve $Mm\pi P$. Es ist klar, dass die aus dem kinetischen Massenwirkungsgesetz folgende, wohlbekannte Beziehung:

$$K = \frac{k_1}{k_2},$$

wo k_1 und k_2 die Teilgeschwindigkeiten der beiden inversen Vorgänge bedeuten, auf die nichtumkehrbare Reaktion keine Anwendung finden kann, und es ist somit ausgeschlossen, hier auftretende Gleichgewichte als stationäre Zustände zu behandeln. In unserem Falle bedeutet die Nichtumkehrbarkeit offenbar, dass der Kohlenstoffverkettung ein, seinem Wesen nach vorläufig dunkler, Widerstand entgegensteht, der die Gleichgewichtseinstellung mit einer solchen Dissymmetrie behaftet, dass sie eben eine einseitige wird. Dass solche Verhältnisse in der Natur vorkommen könnten, ist wohl zuerst 1905 von E. Baur und Voerman[1]) gelegentlich vermutet worden.

Dass trotzdem das dynamische Massenwirkungsgesetz bestehen bleiben kann, werden wir des Näheren im zweiten Teil dieser Abhandlung sehen.

f) Anhang.

Ähnlich wie das Ferrioxalat zersetzt sich auch das Ferrooxalat in der Hitze unter Bildung von Eisenoxydul, Kohlensäure und Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$Fe(C_2O_4) = FeO + CO_2 + CO.$$

Diese Reaktion ist offenbar aufzufassen als das Resultat zweier Vorgänge, nämlich:

$$Fe(C_2O_4) = Fe + 2\,CO_2, \qquad (1)$$

$$Fe + CO_2 = FeO + CO, \qquad (2)$$

d. h. es entsteht nach dieser Annahme zunächst Kohlensäure und me-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 477 (1905).

tallisches Eisen und erst sekundär bildet sich Eisenoxydul durch Reduktion der Kohlensäure. Wenn diese Auffassung richtig ist, könnte es möglich sein, die Bedingungen des Versuches so zu wählen, dass bloss die erste Reaktion allein vor sich geht. Messen wir dann den Gleichgewichtsdruck der entstandenen Kohlensäure, so haben wir wieder die Bedingungen gefunden, unter denen auch die umgekehrte Reaktion vor sich gehen müsste. Es müsste also möglich sein, aus metallischem Eisen und Kohlensäure Oxalsäure zu bilden nach der Gleichung:

$$Fe + 2CO_2 = Fe(C_2O_4).$$

Nach der Lage des Eisen-Ferrooxalatpotentials und des mutmasslichen CO_2-Oxalsäurepotentials[1]) muss der Dissociationsdruck des Ferrooxalats bei seiner Zersetzung in Eisen und Kohlensäure nach (1) weit unter einer Atmosphäre liegen, so dass es unter Umständen schwierig sein würde, ihn direkt zu messen. Wir haben immerhin einen Versuch gemacht. Ferrooxalat, im Vakuum erhitzt, entlässt bei 142° ziemlich plötzlich sein Kristallwasser. Bei 230 bis 250° bemerkt man dann langsam Gasentwicklung, so dass man nach einigen Stunden so viel Gas bekommt, um es analysieren zu können. Es zeigte sich, dass es bloss 42·3 % CO_2 enthielt. Es verlaufen also schon bei dieser Temperatur, wo die Drucke eben messbar wurden, die Reaktion (1) und (2) nebeneinander.

Trotzdem also dieser Versuch gezeigt hatte, dass es unmöglich sei, den Gleichgewichtsdruck der bei der ersten Reaktion auftretenden Kohlensäure allein zu messen, versuchten wir noch die umgekehrte Reaktion auszuführen. Hierbei leitete uns der Gedanke, dass man in diesem Falle eine grössere freie Energie zur Verfügung hat als bei der Bildung von Ferrioxalat aus Ferrooxalat und Kohlensäure.

Fein verteiltes Eisen, aus Oxydul im Wasserstoffstrom reduziert, kam in den oben beschriebenen Druckapparat und wurde bei 200° 4 Tage lang unter 50—60 Atm. Kohlensäuredruck gehalten. Die Untersuchung des Produktes ergab indessen, dass sich bloss ein Teil des Eisens oxydiert hatte, während keine Bildung von Oxalsäure nachzuweisen war.

2. Versuche mit Salicylsäure und Natriumsalicylat.

Die im ersten Teil beschriebenen Versuche haben ein eigentümliches Verhalten zutage gefördert. Entgegen der Erwartung hat sich gezeigt, dass bei den betrachteten Reaktionen zwar Verhältnisse eintraten, die man nicht anders denn als Gleichgewichte ansehen kann,

[1]) Vgl. E. Baur, Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 323 (1910).

dieselben aber trotzdem nur nach der einen Richtung mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen. Dies fordert dazu auf, in dem Gebiete der organischen Chemie nach ähnlichen Dissociationen Umschau zu halten und nachzusehen, ob das in Rede stehende Verhalten auch anderweitig angetroffen wird. Zu diesem Zwecke empfiehlt es sich, zunächst solche Reaktionen zu betrachten, bei denen Kohlensäure angelagert oder abgespalten wird. Dazu gehört z. B. die Salicylsäure und ihre Salze. Von der ersteren ist bekannt, dass sie bei höherer Temperatur in Phenol und Kohlensäure zerfällt, während umgekehrt das Phenol-Natrium leicht Kohlensäure aufnimmt unter Bildung von Natriumsalicylat. Ob und wie weit die entsprechenden Gegenreaktionen realisierbar sind, ist bisher nicht untersucht worden. Hier setzen nun unsere Versuche ein.

a) Die Dissociation der Salicylsäure.

Erhitzt man Salicylsäure im Vakuum bis gegen 200° C, so zerfällt sie nach der Gleichung:

$$C_6H_4COOHOH = C_6H_5OH + CO_2.$$

Da die Salicylsäure bereits bei 155° verdampft, das Phenol bei 181° siedet, so sind bei der erwähnten Temperatur alle drei Stoffe gasförmig und wir haben eine homogene Gasphase vor uns. Vorversuche in zugeschmolzenen Röhrchen überzeugten uns, dass unter diesen Umständen nur ein begrenzter Umsatz zustande kommt, und dass der Stillstand der Reaktion schon nach kurzer Zeit, im Verlaufe von Stunden, erreicht ist. Gehorchte diese Dissociation dem dynamischen Massenwirkungsgesetz, so hatte sie Anspruch darauf, als chemisches Gleichgewicht bezeichnet zu werden, selbst wenn Umkehrbarkeit sich nicht sollte nachweisen lassen. Unser Bemühen musste also zunächst darauf gerichtet sein, zu erforschen, ob für die Salicylsäuredissociation eine Massenwirkungskonstante existiert. Unter den vorliegenden Umständen war es das Gegebene, Dampfdichtebestimmungen nach dem Verfahren des Gay-Lussac vorzunehmen.

Zur Heizung war das Eudiometer mit zwei weiten konzentrischen Glasröhren umgeben, deren äusseres durch Befächeln mit freier Flamme jeweils auf 203° erhitzt wurde. Nach einiger Übung gelingt es, die Temperatur auf 2—3° konstant zu halten. Vor jedem Versuch wurde das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer auf 240° erhitzt, um etwa vorhandene Luftspuren auszukochen. Nach dem Abkühlen wurde die abgewogene Salicylsäure, die sich in einem Glasröhrchen befand, von unten in die Barometerleere des Eudiometers eingeführt. Der Verlauf

der Versuche war der folgende: Anfangs sank der Quecksilberspiegel langsam um 20—30 mm. Von 150° angefangen, begann die Salicylsäure zu verdampfen, und gleichzeitig trat bereits eine merkliche Zersetzung derselben ein, was das Auftreten von flüssigem Phenol bewies. Bis zur Erreichung der Versuchstemperatur von 203° ist alles vollständig vergast und auch die Dissociation schon zum grossen Teil vollzogen. Der Quecksilberspiegel sank von da an nämlich nur noch ganz wenig, in den meisten Fällen bloss um 10—15 mm. Etwa eine Stunde lang blieb der Druck auf seiner maximalen Höhe und begann dann langsam geringer zu werden. Der Grund hierfür ist offenbar in der Bildung von Salol zu suchen, die ja, da sie in einer Kondensation besteht, eine Druckverringerung hervorbringen muss. Da diese nachträgliche Kondensation eine offenbar sehr langsam verlaufende Folgereaktion ist, war man berechtigt, den lange Zeit vorhandenen Maximaldruck als den wahren Dissociationsdruck der Salicylsäure anzusehen.

Die Messungen sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die Gleichgewichtskonstante ist gegeben durch die Formel:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha).V},$$

wobei α den Dissociationsgrad und V die Verdünnung, d. h. das Volumen von 1 Mol Salicylsäure bei den Versuchsbedingungen bedeutet. Den Dissociationsgrad finden wir, da ein Molekül Salicylsäure in zwei neue Moleküle zerfällt, aus der Gleichung:

$$\alpha = \frac{m}{M} - 1,$$

wobei m das Molekulargewicht der Salicylsäure (138·1) und M das Molekulargewicht des Gemisches der drei Gase nach Erreichung des Gleichgewichtes bedeutet. Dasselbe erhält man aus der beobachteten Dampfdichte Δ durch Division derselben durch die Zahl 0·00004463, der absoluten Dichte des Normalgases. Δ selbst erhält man nach der Formel:

$$\Delta = \frac{g}{v \cdot \frac{p}{76} \cdot \frac{273}{T}}.$$

(T = absolute Temperatur; g = Gramme Salicylsäure; p = der Gleichgewichtsdruck in cm Quecksilbersäule; v = Volumen des Gases in ccm.)

Die Menge der verwendeten Salicylsäure schwankte, wie aus der ersten Reihe ersichtlich, zwischen 0·0258 und 0·0528 g; eine wesentliche Erweiterung dieses Spielraumes war infolge der Dimensionen des

Tabelle 5.

	Einwage g in Grammen	Enddruck bei 203° p in cm	Endvolumen bei 203° v in ccm	Reduzierte Dampfdichte Δ	Molekulargewicht des Gasgemisches M	Dissociationsgrad α	Verdünnung V in Litern	Gleichgewichtskonstante K
I.	0·0496	18·7	83·4	0·004214	94·43	0·462	232·2	17 . 10^{-4}
II.	0·0258	12·8	69·8	0·003825	85·72	0·611	373·7	25 „
III.	0·0528	17·0	80·8	0·005093	114·1	0·210	211·3	2·7 „
IV.	0·0526	21·3	85·5	0·003762	84·89	0·627	224·5	47 „
V.	0·0432	15·0	75·9	0·005027	112·7	0·226	242·6	2·7 „
VI.	0·0386	14·2	74·8	0·004815	107·9	0·280	267·6	3·9 „
VII.	0·0312	12·2	69·0	0·004922	110·4	0·252	304·7	2·7 „
VIII.	0·0300	11·6	67·1	0·005046	113·1	0·222	308·9	2·1 „
IX.	0·0300	11·9	67·9	0·004919	110·3	0·253	312·6	2·7 „

Eudiometers unmöglich. Der erreichte Gleichgewichtsdruck setzte sich zusammen aus den Partialdrucken der reagierenden Gase und dem Dampfdruck des Quecksilbers; ferner ist bei dieser Zahl zu berücksichtigen, dass das Quecksilber in der Hitze ein etwas geringeres spezifisches Gewicht hat als in der Kälte, so dass die abgelesene Drucksäule für kaltes Quecksilber zu korrigieren ist. Da bei den Versuchen immer nur ein Teil der Quecksilbersäule der Erhitzung unterworfen war, so durfte sich diese Korrektur nur auf diesen Teil, der bloss einige Zentimeter betrug, beziehen. Mit Genauigkeit ist diese Korrektur freilich nicht vorzunehmen, doch lehrt eine Überschlagsrechnung, dass sie sehr klein ist und bei unseren Versuchen rund 1 mm betragen hat. Die Dampfspannung des Quecksilbers bei 203° war aus den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth zu entnehmen. Dampfspannung und Temperaturkorrektur zusammengerechnet ergaben 2·5 cm, die von dem tatsächlich abgelesenen Druck jedesmal abgezogen wurden. Der so korrigierte Druck ist in die zweite Reihe der Tabelle eingestellt.

Von den neun, in chronologischer Reihenfolge aufgeführten Versuchen stimmen vier auf eine Gleichgewichtskonstante; drei fallen ganz heraus, nämlich I, II und IV. Bei I und II war noch nicht die hinreichende Übung in der Temperaturregulierung vorhanden, die Temperatur überschritt auf kurze Zeiten 203° um mehrere Grade (bis gegen 210°); die Abweichung ist hier also einfach durch falsche Temperatur erklärt. Bei Versuch IV hatte eine derartige Temperatursteigerung nicht stattgefunden. Was der Grund für den abnormen Dissociationswert dieses Versuches ist, liess sich aus dem Protokoll

nicht mehr sicher entnehmen; wir glauben aber, dass die Salicylsäure infolge eines Versehens feucht geworden war. Der Partialdruck des Wasserdampfes täuschte dann die zu hohe Tension vor.

Die vier als richtig zu bewertenden Versuche bestimmen eine $p - \alpha$-Kurve, auf der sie systematisch richtig liegen. Ihnen stehen die Versuche VI und VIII gegenüber, die von der durch die Versuche III, V, VII und IX festgelegten Kurve nach beiden Seiten etwa gleich viel abstehen. Ein Gang der Konstanten im Verhältnis zu dem Bereich der beobachteten Dissociationen, die sich zwischen 21—28 % bewegen, ist

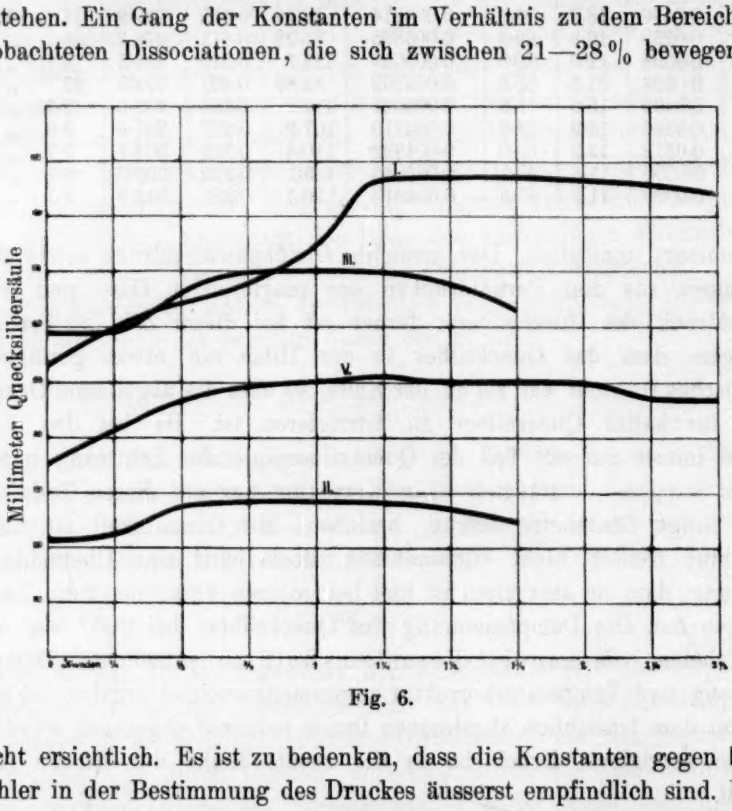


Fig. 6.

nicht ersichtlich. Es ist zu bedenken, dass die Konstanten gegen kleine Fehler in der Bestimmung des Druckes äusserst empfindlich sind. Unter diesen Umständen darf man die Lage der auf die Konstante $2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ stimmenden Kurvenpunkte wohl als einen Beweis dafür auffassen, dass die Salicylsäuredissociation dem Massenwirkungsgesetz tatsächlich gehorcht.

Von besonderer Wichtigkeit zur Beurteilung der Versuche ist ihr zeitlicher Verlauf. Wir geben daher in Fig. 6 die Zeitkurven der Versuche I, II, III und V vom Eintritt der Versuchstemperatur wieder. Der Umstand, dass die Drucke längere Zeit hindurch auf ihrem Maximum bleiben, deutet darauf hin, dass wir ein richtiges Gleichgewicht vor uns haben.

b) Kondensationsversuch mit Phenol und Kohlensäure.

Da die Zersetzung der Salicylsäure, wie wir gesehen haben, bei der erwähnten Temperatur mit grosser Schnelligkeit vor sich geht und unter niedrigen Drucken schon bei einem Zerfall von 20—30 % stehen bleibt, müsste sich auch die Synthese leicht ausführen lassen. Wir liessen daher Phenol und Kohlensäure zunächst bei gewöhnlichem Druck und dann bei etwa 50 Atmosphären aufeinander einwirken und prüften das Reaktionsprodukt auf einen etwaigen Gehalt an Salicylsäure. Diese Probe führten wir nach einem bekannten Verfahren[1]) so aus, dass das Reaktionsprodukt in Alkohol von 96 % gelöst und mit einem Tropfen von verdünnter Eisenchloridlösung versetzt wurde. Bei Anwesenheit von Salicylsäure in einer Konzentration von 0·2 % entsteht hierbei ein deutlicher Farbumschlag in Rotviolett.

Die Ausführung der Versuche geschah folgendermassen: Eine abgewogene Menge von Phenol (0·2 g) wurde in ein Glasröhrchen von etwa 50 ccm Inhalt gebracht, das auf beiden Seiten zu einer Spitze ausgezogen war. Dann wurde durch das Röhrchen ein Strom von trockener Kohlensäure geleitet, bis die Luft verdrängt war, und dann die beiden Spitzen abgeschmolzen. Drei so vorbereitete Röhrchen wurden in ein Ölbad gebracht, sechs Stunden lang auf 190° erhitzt, dann rasch abgekühlt und geöffnet. Die Prüfung auf Salicylsäure ergab ein negatives Resultat.

Einen zweiten Versuch führten wir unter Anwendung von komprimierter Kohlensäure aus in dem in Fig. 4 skizzierten Apparat. Zur Aufnahme des Phenols diente ein Glasrohr *g*, das beiderseits offen und auf der einen Seite zu einer Spitze ausgezogen war, wie Fig. 7 zeigt. Das Phenol (etwa 0·5 g) befand sich an der konischen Stelle *s*. Dieses Glasrohr wurde in das schräg gestellte Rohr *r* eingeführt, das zu etwa $^3/_4$ mit Quecksilber gefüllt war; dann wurde mittels eines zweiten, dünnen Glasrohres, das unten umgebogen war, von unten her ein Strom trockener Kohlensäure durch *g* geleitet, bis alle Luft verdrängt war. Hierauf wurde die Spitze von *g* zugeschmolzen, dasselbe vollends in das Rohr *r* hineingedrückt und letzteres an seinem freien Ende mit dem Manometer und der Kohlensäurebombe verbunden. Das Phenol war also jetzt durch das Quecksilber in das Rohr eingeschlossen und konnte einem Druck bis zu 55 Atmosphären ausgesetzt werden, ohne dass ein Abdestillieren eintreten konnte.

Eine Überschlagsrechnung mit der oben angegebenen Konstanten

[1]) Hesse, Lieb. Ann. **182**, 161, Fussnote (1876).

$2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ ergibt, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen fast die gesamte Kohlensäure absorbiert werden müsste, wenn sich das Gleichgewicht einstellt. Wir setzten den Versuch sieben Tage lang fort bei einer Temperatur von etwa 200° und einem Druck von 48—55 Atmosphären. Nach dem Abkühlen prüften wir das Reaktionsprodukt auf Salicylsäure, erhielten aber ein negatives Resultat.

Fig. 7.

Auch hier hat sich also gezeigt, dass es nicht gelingt, die Dissociation der Salicylsäure umzukehren. Dies ist um so auffallender, als die Zersetzung mit grosser Geschwindigkeit erfolgt und wir uns durch Anwendung eines Druckes von mehr als 50 Atmosphären weit vom Gleichgewicht, nach der andern Seite hin, entfernt haben. Nach den geläufigen Lehren der chemischen Kinetik sollte daher besonders am Anfang die Reaktion mit grosser Heftigkeit einsetzen. Dass sie es nicht tut, steht in einem um so schrofferen Gegensatz zu jenen Lehren, als es sich hier um eine homogene Gasreaktion handelt, bei der man sich nicht auf sekundäre Komplikationen berufen kann, wie das etwa beim Ferrioxalat noch möglich wäre.

c) Bildung und Zerfall von Natriumsalicylat.

Nachdem sich sowohl die Zersetzung der Eisenoxalate, als auch die der Salicylsäure, als nicht umkehrbar erwiesen hatte, war es naheliegend, die gleichen Versuche auch auf das Natriumsalicylat auszudehnen. Von diesem wissen wir, dass es aus Natriumphenolat und Kohlensäure im Autoklaven bei 130° technisch gewonnen wird. Über die Dissociation finden sich in der Literatur keine Angaben. Ein einfacher Versuch mit Natriumsalicylat in dem Apparat der Fig. 1 zeigte uns indessen, dass dieselbe bequem zu beobachten ist. Beim Erhitzen auf 203° zeigt sich Gasentwicklung schon von 120° an. Das entstehende Gas ist reine Kohlensäure. Gleichzeitig bemerkt man aber im kalten

Teile des Kapillarrohres Tropfen von Phenol. Diese rühren von einer sekundären Umsetzung des Natriumphenolates mit dem Salicylate her, die auch bei der Darstellung der Salicylsäure auftritt, von R. Schmitt[1]) untersucht worden ist und „basisches" Natriumsalicylat liefert nach der Gleichung:

$$C_6H_5ONa + C_6H_4COONaOH = C_6H_5OH + C_6H_4COONaONa. \quad (1)$$

Erhitzt man daher Natriumsalicylat für sich im Vakuum, so entweicht nicht bloss Kohlensäure, sondern auch Phenol, während als Bodenkörper Natriumsalicylat, Natriumphenolat und das Dinatriumsalz der Salicylsäure zurückbleiben.

Eben dieselben Stoffe entstehen bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolat im geschlossenen Gefäss. Es sieht demnach so aus, als ob man es mit einem, in gewöhnlicher Weise von beiden Seiten her erreichbaren, vollständigen heterogenen Gleichgewicht zu tun hätte. Es ist aber noch eine gewisse Verwickelung zu berücksichtigen, die ebenfalls von R. Schmitt ans Licht gezogen wurde und darin besteht, dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolat nicht unmittelbar Salicylat, sondern zunächst Phenyl-Natriumkarbonat nach der Gleichung:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ Na \end{matrix} > CO_3 \quad (2)$$

entsteht, welches sich bei 120—130° in das isomere Salicylat umlagert. R. Schmitt fand, dass die Umlagerung bei 130° so schnell erfolgt, dass nach kurzer Zeit kein Karbonat mehr vorhanden ist. Da das Phenyl-Natriumkarbonat sich freiwillig in das Salicylat umlagert, muss sein Dissociationsdruck grösser sein als der des letzteren, und wir erhalten den Dissociationsdruck des Salicylats nach der Formel:

$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4COONaOH \quad (3)$$

als Enddruck. Es ist nicht zu befürchten, dass Reaktion (1) störend wirken könnte. Da Phenolnatrium, Natriumsalicylat und das Dinatriumsalz als Bodenkörper vorhanden sind, kann sich der Phenolpartialdruck nicht von dem Wert entfernen, den das Gleichgewicht von (1) vorschreibt. Dabei wird angenommen, dass diese Reaktion ohne Zweifel umkehrbar ist, was nach ihrer Natur als Gleichgewicht einer Salzbildung so gut wie sicher ist. Auch (2) ist sicher umkehrbar, da die Zersetzung offenbar vom Typus derjenigen des karbaminsauren Ammoniaks und anderer dergleichen Salze ist. Dagegen konnte es nach unseren

[1]) Lieb. Ann. **139**, 143 (1866).

vorangegangenen Erfahrungen wohl fraglich erscheinen, ob nach der isomeren Umwandlung des Phenylkarbonates in das Salicylat derjenige Druckrückgang sich vollzieht, der dem Unterschied der Maximaltensionen von (2) und (3) entspricht.

In der Tat zeigt der Versuch, dass jener Druckrückgang ausbleibt. Folgende Versuche wurden angestellt:

1. Den Dissociationsdruck des Natriumsalicylats in dem Apparat, Fig. 1, zu messen, gelingt nicht. Der Druck stieg anfangs schnell, später langsam, bis etwa 250 mm. Von da an wuchs er täglich um 8—12 mm, ohne dass innerhalb der nächsten zehn Tage ein Geringerwerden des Druckunterschiedes wahrzunehmen war. Der Grund liegt ohne Zweifel darin, dass bei der Versuchstemperatur die Reaktion (1) schneller verläuft als (3) und das Phenol beständig in die kalten Teile des Apparats überdestilliert. Daher verschwindet alles neu gebildete Phenolat sofort nach seinem Entstehen, und Reaktion (3) kann daher nicht zum Stillstand kommen, da eine der das Gleichgewicht mitbestimmenden Phasen, nämlich das Phenolat, dem System beständig entzogen wird.

Es musste dafür gesorgt werden, dass der ganze Gasraum andauernd auf der Versuchstemperatur blieb. Wir griffen daher auf den Dampfdichteapparat Gay-Lussacs zurück, der, wenn die Drucke nicht zu hoch und die Reaktion nicht zu langsam war, geeignet sein musste. Wir brachten zur Probe 0·2 g Natriumsalicylat in die Barometerleere und erhitzten auf etwa 230°. Hierbei stellte sich nach $2^1/_2$ Stunden ein Enddruck von etwa 250 mm Quecksilbersäule ein. Nach dem Abkühlen überzeugten wir uns, ob das entstandene Gas tatsächlich Kohlensäure sei, indem wir einige Tropfen Kalilauge in den Gasraum einführten. Nach kurzer Zeit war das Gas bis auf einen kleinen Rest absorbiert; es bestand also tatsächlich bloss aus Kohlensäure. Der etwa 1 mm Druckdifferenz verursachende Rest ist ohne Zweifel auf eine geringe Luftmenge zurückzuführen, die aus dem Quecksilber entwichen war. Ferner zeigte nach dem Entfernen des Quecksilbers aus dem Eudiometer ein intensiver Geruch nach Phenol die Anwesenheit dieses Stoffs an. Die in dem Röhrchen gebliebene Substanz prüften wir endlich noch auf Salicylsäure; die alkoholische Lösung derselben mit Eisenchlorid versetzt, ergab eine intensive Rotfärbung, wodurch die Anwesenheit von Natriumsalicylat erwiesen war.

Darnach schritten wir zu den in Tabelle 6 verzeichneten messenden Versuchen, deren zeitlicher Verlauf für die Versuche I und III in Fig. 8 dargestellt ist. Es wurden 0·2 g Natriumsalicylat verwendet. Für den zweiten und dritten Versuch diente dieselbe Substanz wie für

den ersten; beim dritten wurde allerdings noch eine geringe Menge von frischem Natriumsalicylat hinzugefügt. Damit hängt ohne Zweifel zusammen, dass die Zeit bis zum Eintritt des Gleichgewichtes beim ersten Versuch am längsten war.

Tabelle 6.

	Temperatur	Enddruck bei der Versuchstemperatur	Zeit bis zum Eintritt des Gleichgewichtes	Druck der Kohlensäure bei 20° C.	Druck der Kohlensäure bei der Versuchstemperatur (aus der vorhergehenden Zahl berechnet)	Partialdruck des Phenols bei der Versuchstemperatur
I.	230°	204 mm	3½ St.	108 mm	186 mm	18 mm
II.	230	208 „	2 St.	106 „	181 „	27 „
III.	220	181 „	3 St.	85 „	143 „	38 „

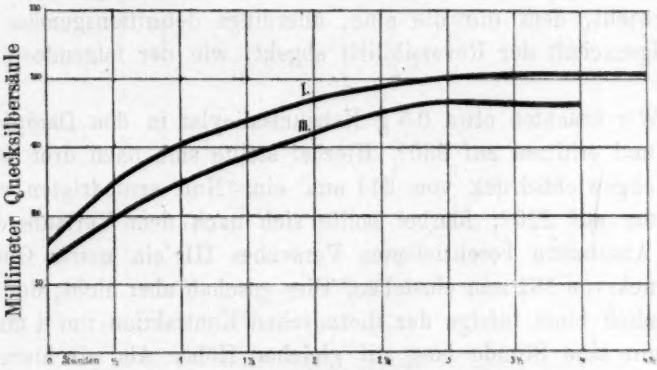


Fig. 8.

Für den gemessenen Gleichgewichtsdruck gilt dasselbe wie für den der Salicylsäure; derselbe setzt sich zusammen aus den Partialdrucken der Kohlensäure und des Phenols sowie dem Dampfdruck des Quecksilbers. Auch hier war wieder eine kleine Korrektur wegen der Erwärmung des Quecksilbers anzubringen, die wir zu 1·5 mm berechneten. Für den Dampfdruck des Quecksilbers brachten wir bei den beiden ersten Versuchen je 43 mm, bei dem dritten 32 mm von dem tatsächlich abgelesenen Enddruck in Abzug. In die Tabelle sind die so korrigierten Drucke eingesetzt. Nach raschem Abkühlen auf Zimmertemperatur kondensiert sich das Phenol, so dass die Messung des Druckes der kalten Kohlensäure erlaubt, die beiden Partialdrucke bei der Versuchstemperatur auszuwerten. Dies ist in den beiden letzten Spalten

der Tabelle 6 geschehen. Bei den beiden ersten Versuchen sollten natürlich die Partialdrucke des Phenols gleich sein. Dass dies nicht der Fall ist, sowie, dass der betreffende Wert beim dritten Versuch höher als bei I und II ist, rührt jedenfalls davon her, dass sich die Fehler der Messungen sowohl wie die der erwähnten Korrekturen, in dieser Zahl häufen.

Der Enddruck hält sich vorzüglich konstant. Er ist bei Wiederholung des Versuches innerhalb der Versuchsfehler (d. h. der Temperaturgenauigkeit) gleich erhalten worden. Er ist, wie die Phasenlehre für ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht verlangt, von den verhältnismässigen Mengen der festen Phasen unabhängig, indem das im Versuch I eines Teiles seines CO_2-Gehaltes beraubte Präparat im Versuch II wieder den gleichen Zersetzungsdruck entwickelte. Schliesslich wächst derselbe mit der Temperatur, was mit dem mutmasslichen Sinn der Wärmetönung des Vorganges stimmen dürfte. In diesem ganzen Verhalten haben wir die Kennzeichen für ein richtiges chemisches Gleichgewicht, dem nur die eine, allerdings definitionsgemäss wichtigste Eigenschaft der Reversibilität abgeht, wie der folgende Versuch erweist:

2. Wir brachten etwa 0·5 g Natriumsalicylat in den Dampfdichteapparat und erhitzen auf 230°. Hierbei stellte sich nach drei Stunden ein Gleichgewichtsdruck von 211 mm ein. Nun erniedrigten wir die Temperatur auf 220°; hierbei sollte sich nach dem Verlaufe des im vorigen Abschnitte beschriebenen Versuches III ein neuer Gleichgewichtsdruck von 181 mm einstellen. Dies geschah aber nicht; der Druck sank nämlich bloss infolge der thermischen Kontraktion um 4 mm und blieb dann eine Stunde lang auf gleicher Höhe. Als wir hierauf die Temperatur auf 210° erniedrigten, sank zunächst der Druck wieder um etwa 4 mm und im Verlaufe der nächsten Viertelstunde noch um 1·5 mm. Auf dieser Höhe blieb er drei Viertelstunden lang stehen. Es war also keine Kondensation eingetreten. Wieder stehen wir vor dem eigentümlichen Fall einer einseitigen Gleichgewichtseinstellung.

Dieser muss im vorliegenden Falle die eigentümliche Besonderheit anhaften, dass sie an gewisse Grenzen gebunden erscheint. Denn wenn wir in der p, t-Ebene die Dissociationskurve s des Natriumsalicylats einzeichnen, so wird in einer gewissen Entfernung die Dissociationskurve ph des Phenylnatriumkarbonats darüber hinziehen. Haben wir nun höheren CO_2-Druck im System, so wird sich das Phenylkarbonat bilden, bis der Druck entlang den oberen Pfeilen auf die entsprechenden ph-Werte herabgegangen ist. Das Phenylkarbonat aber

lagert sich alsbald oder sofort in Salicylat um. Ist andererseits der CO_2-Druck geringer, als der Kurve s entspricht, so wird er sich entlang der unteren Pfeile bis zu den s-Werten erheben. Bei CO_2-Drucken zwischen den Kurven s und ph geschieht aber nichts. Wir finden eine Erscheinung, die man früher in anderer Absicht und in anderem Zusammenhang einmal einführen und gefunden haben wollte („équilibres faux"). Man sieht aber, wie es möglich wird, durch eine Überlagerung zweier Vorgänge, durch eine Zwischenreaktion, den Widerstand zur Synthese zu überwinden. Offenbar spielt die Gangbarkeit solcher Umwege eine sehr wichtige Rolle bei der organischen Synthese, eine Rolle, die man nicht würdigen konnte, solange die einseitige Gleichgewichtseinstellung experimentell unbekannt und theoretisch ausgeschlossen war.

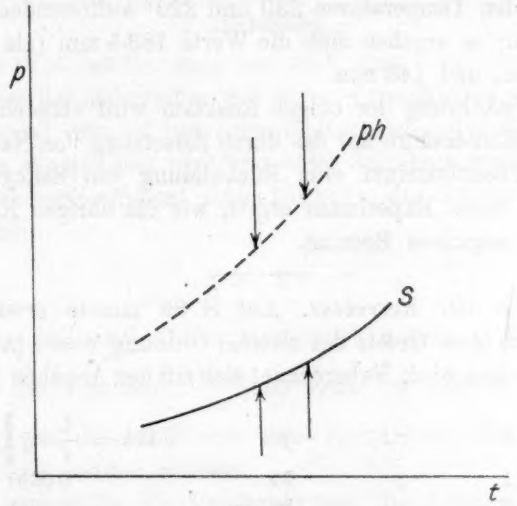


Fig. 9.

Die organische Chemie erhält ihr besonderes Gepräge durch die Starrheit der Struktur der Kohlenstoffketten. Diese scheint nun auch in der chemischen Dynamik ihr Recht zu fordern, indem sie dem Theorem von der Umkehrbarkeit der chemischen Reaktionen gewisse Grenzen setzt.

Es ist leicht zu sehen, dass die Dissymmetrie, auf die wir hier stossen, das chemische Analogon bildet zu jener Ungleichseitigkeit, die bei dem — sozusagen — physikalischen Vorgang der Lösung und Kristallisation von R. Marc[1]) aufgefunden wurde.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **79**, 71 (1912).

Zusammenfassung.

1. Es wird die Zersetzung des basischen Ferrioxalats von Eder in Ferrooxalat und Kohlensäure bei Temperaturen zwischen 160 und 200° messend verfolgt und dargetan, dass sie zu einem Gleichgewicht führt.

2. Versuche zur Kondensation von Ferrooxalat mit Kohlensäure zu Ferrioxalat haben negativen Erfolg.

3. Die Gleichgewichtskonstante der Zersetzung der Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure wird bestimmt; es ergibt sich bei 203° der Wert $2{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$.

4. Die Synthese der Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäure gelingt nicht.

5. Der Dissociationsdruck der bei der Zersetzung von Natriumsalicylat bei den Temperaturen 230 und 220° auftretenden Kohlensäure wird bestimmt; es ergeben sich die Werte 183·5 mm (als Mittel zweier Beobachtungen) und 143 mm.

6. Als Umkehrung der obigen Reaktion wird versucht, durch Einwirkung von Kohlensäure auf das durch Zersetzung von Natriumsalicylat entstehende Phenolnatrium eine Rückbildung von Salicylsäure zu erhalten. Auch dieses Experiment ergibt, wie die übrigen Kondensationsversuche, ein negatives Resultat.

Zusatz bei der Korrektur. Auf S. 89 musste erwähnt werden, dass auch nach dem Gesetz der zweiten Ordnung $v = k(\pi^2 - p^2)$ keine Konstante erhalten wird. Es berechnet sich mit den Angaben der Tabelle 2:

t	p	$0{\cdot}43\,k = \frac{1}{t} \log \sqrt{\frac{\pi + p}{\pi - p}}$
1	70	0·0620
2	124	0·0557
3	161	0·0494
4	199	0·0463
6	264	0·0432
8	313	0·0406
10	342	0·0370
13	378	0·0337
16	405	0·0314
20	430	0·0290
25	445	0·0257
30	460	0·0231
∞	$\pi = 494$	—

Zürich, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.
Juli 1915.

Über Adsorption.

(Fünfte Abhandlung.)

Von

Gerhard C. Schmidt und Bernhard Hinteler.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 8. 15.)

I. Einleitung.

Im Jahre 1911 hat der eine von uns[1]) ausgehend von der Theorie, dass wir es bei der Adsorption mit einem dynamischen Gleichgewicht zu tun haben, bei dem in der Zeiteinheit ebensoviel Substanz niedergeschlagen als wiedergelöst wird und unter Zuhilfenahme der Annahme, dass der Wirkungskoeffizient eine Funktion der adsorbierten Menge ist, die Formel:

$$\frac{(a-x)}{v} \cdot S = K e^{\frac{A(S-x)}{S}} \cdot x$$

abgeleitet. Hier bedeuten a die ursprünglich gelöste, x die adsorbierte Menge, v ist das Volumen, $\frac{a-x}{v}$ ist somit die Konzentration, S ist die Sättigung, und K und A sind zwei Konstanten, die aus den Versuchen berechnet werden müssen.

Die Formel stellte die Versuche über die Adsorption der Essigsäure in wässerigen Lösungen sehr gut dar und ebenso die Versuche von A. Titoff[2]) und Miss Ida Frances Homfray[3]) über die Adsorption von Gasen durch Kohle. Hierbei ergab sich weiter das bemerkenswerte Resultat, dass S und A unabhängig von der Temperatur waren.

Gegen die Versuche und demgemäss auch gegen die Berechnung lassen sich einige Einwendungen erheben. Wie aus den im hiesigen Institut von Dora Schmidt-Walter[4]) angestellten Versuchen über

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 645 (1911).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 641 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 129 (1910).
[4]) Kolloid-Zeitschrift **14**, 242 (1914).

die Adsorption von Lösungen hervorgeht, liegen hier die Verhältnisse verwickelter als man bisher angenommen, da stets auch das Lösungsmittel adsorbiert wird. Dies spielt zwar bei den Versuchen von Titoff und Homfray keine Rolle, aber die Messungen beider Forscher sind nicht bis zu so hohen Drucken ausgedehnt, dass die Sättigung erreicht wurde. Infolgedessen musste dieser Wert bei den Berechnungen von G. C. Schmidt extrapoliert werden.

Um die hierdurch hervorgerufene Unsicherheit zu beseitigen, haben wir versucht, das fehlende experimentelle Material beizubringen.

Zu dem Zwecke sollte die Adsorption von Stickstoff durch Kohle innerhalb sehr weiter Grenzen gemessen werden. Da sich aber mit den Hilfsmitteln des Instituts wegen der schweren Kondensierbarkeit dieses Gases die Sättigung nicht erreichen liess, so sind wir zu der Untersuchung der Adsorption von Dämpfen übergegangen.

Über diesen Gegenstand liegen nur wenige Arbeiten vor, die sich zudem auf die Adsorption von Wasserdampf beschränken. Orme Masson und E. S. Richards[1]) haben die Aufnahme durch Baumwolle, Travers[2]) durch Baumwolle und Wolle und Trouton[3]) durch Glaswolle untersucht. Die erhaltenen Kurven ähneln den bekannten Adsorptionsisothermen von Gasen und gelösten Stoffen. Weitere Gesetzmässigkeiten haben sich nicht ergeben.

II. Der Apparat.

Die ersten Versuche wurden mit Luft angestellt. Für die Messungen wurde der von A. Titoff angegebene Apparat benutzt, der sich gut bewährte. Dagegen versagte er bei der Untersuchung von Dämpfen, da diese das Hahnenfett angriffen, wodurch die Hähne undicht wurden. Wir sind daher dazu übergegangen, einen neuen zu konstruieren, der nach vielen Umänderungen die folgende Form erhielt. Massgebend war der Gesichtspunkt, dass jeder Hahn beseitigt wurde und nur Quecksilberverschlüsse zur Anwendung kamen.

Das Prinzip des Apparates ist folgendes: Aus dem Gasometer tritt ein bestimmtes Gasvolumen in eine Bürette ein, die vorläufig mit der Kohle nicht in Verbindung steht. Nachdem das Volumen genau bestimmt ist, das sich aus den Volumina der Röhren, der Büretten und den Quecksilberhöhen berechnen lässt, wird die Verbindung zur Kohle hergestellt. Indem das Gas in den Adsorptionsraum dringt, dehnt es

[1]) Proc. Roy. Soc. London **78**, 412 (1907).
[2]) Proc. Roy. Soc. London **79**, 204 (1907).
[3]) Proc. Roy. Soc. London **79**, 383 (1907).

sich aus. Das Volumen dieses Raumes ist genau ermittelt worden. Von Zeit zu Zeit wird nun das Volumen des Gases bestimmt. Ist es konstant, so ist die Adsorption beendet, und es ergibt sich die adsorbierte Menge aus der Differenz des eingeleiteten und noch vorhandenen Dampfvolumens.

Um ein bestimmtes Volumen Dampf abzuschliessen, dient die Bürette B, die aus der möglichst zylindrischen Röhre R_2 und der Röhre R_3 besteht. Die Röhre R_2 hat die Länge von 130 cm und den Durchmesser von 0·5 cm. Diesen Durchmesser haben auch alle Röhren, die in der Weite von R_2 gezeichnet sind. Die Röhre R_3 ist in vier Teile geteilt, deren jeder bei einer Länge von 17 cm und einem Durchmesser von 1·5 cm etwa 25 ccm fasst. Unten sind die beiden Röhren einzeln durch die Hähne H_2 und H_3 verschliessbar und stehen in Verbindung mit dem offenen Manometerrohr R_1, das 95 cm lang ist. Hinter den Röhren R_1 und R_2 befindet sich eine 80 cm lange versilberte, in Millimeter geteilte Skala. Diese drei Rohre sind noch, um sie zu schützen, mit einem weiteren oben und unten mit passendem Stopfen versehenen Rohr umgeben, das in der Figur der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen ist. Nach Füllung mit Wasser soll es auch dazu dienen, die Temperatur des Gases konstant zu halten. Durch Auswägen mit Quecksilber ist die ganze Bürette genau kalibriert. Die Röhren R_2 und R_3 vereinigen sich oben und führen zu einem T-Stück, das so gebogen ist, dass etwa hinaufgeschleudertes Quecksilber nach unten fallen muss. An dieses gliedert sich rechts der Quecksilberverschluss Hg_3 und links der Quecksilberverschluss Hg_1, die ebenso wie der an der Röhre R_2 angebrachte Quecksilberverschluss Hg_2 aus einem durch einen Gummischlauch angeschlossenen Gefäss mit Quecksilber bestehen. Mit dem Quecksilberverschluss Hg_3 ist links die Messbürette B_1 und rechts die

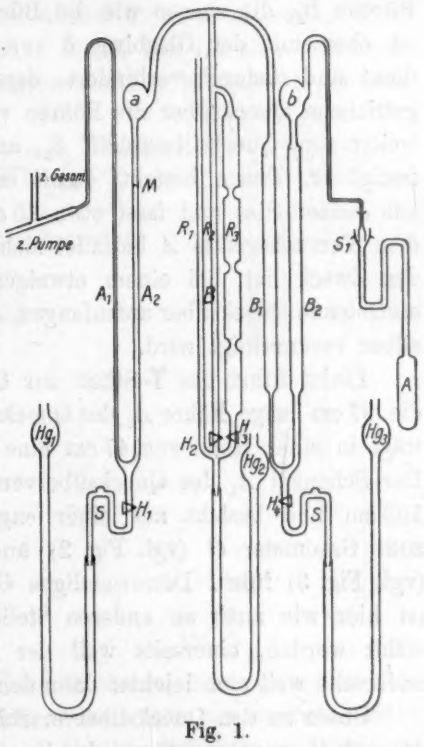


Fig. 1.

Messbürette B_2 verbunden. Es sind dies in Kubikzentimeter geteilte Büretten, wie sie in der Massanalyse Verwendung finden. Die Bürette B_1 geht unten in ein enges Glasrohr über, um das Gas beim Durchgang zu drosseln. Dieses enge Glasrohr hat eine Länge von 8 cm und einen Durchmesser von 0·25 cm. Denselben Durchmesser haben auch alle Röhren, die mit dem gleichen Querschnitt gezeichnet sind. Hinter den beiden Büretten B_1 und B_2 befindet sich ein Spiegel, mit dessen Hilfe der Stand des Quecksilbers genau abgelesen werden kann. Die Bürette B_2, die ebenso wie die Bürette B_1 eine Länge von 65 cm hat, ist oben mit der Glasbirne b verschmolzen, die als Quecksilberfalle dient und dadurch verhindert, dass das beim Gaseinleiten etwa hoch getriebene Quecksilber die Röhren verstopft. Ein seitlicher Ansatz führt weiter zum Quecksilberschliff S_1, an dem das Adsorptionsgefäss A befestigt ist. Dieses besteht, damit es beim Erhitzen nicht weich wird, aus Jenaer Glas und fasst etwa 25 ccm. Zwischen dem Schliff S_1 und dem Versuchsgefäss A befindet sich noch ein **U**förmiges Glasrohr, das den Zweck hat, bei einem etwaigen Undichtwerden des Schliffes das eintretende Quecksilber aufzufangen, damit die Kohle nicht durch Quecksilber verunreinigt wird.

Links führt das **T**-Stück zur Quecksilberfalle a', die übergeht in die 97 cm lange Röhre A_2 des Quecksilberverschlusses Hg_1. Diese Röhre trägt in einer Höhe von 47 cm eine durch Flusssäure geätzte Marke M. Der Schenkel A_1 des Quecksilberverschlusses Hg_1 hat eine Länge von 103 cm und besteht aus einer engen, dünnwandigen Glasröhre, die zum Gasometer G (vgl. Fig. 2) und zum Quecksilberverschluss Hg_4 (vgl. Fig. 3) führt. Dünnwandiges Glasrohr mit kleinem Durchmesser ist hier wie auch an anderen Stellen des Apparates (vgl. Fig. 1) gewählt worden, einerseits weil der Apparat dadurch elastischer wird, anderseits weil man leichter dann den Zufluss des Gases regulieren kann.

Unten an den Quecksilberverschlüssen Hg_1 und Hg_3 sind die Hähne H_1 und H_4 angebracht, um das Zu- und Abfliessen des Hg zu regeln. Zwischen dem Hahn H_1 bzw. H_4 und dem Gummischlauch des betreffenden Quecksilberverschlusses ist noch ein **S**förmiger Bogen **S** eingeschaltet, der oben eine kuppelartige Erweiterung trägt, die den Zweck hat, die etwa durch die Schlauchwände beim Heben und Senken der Quecksilberreservoire eintretende Luft aufzufangen. An dem Quecksilberverschluss Hg_2 ist dieser Bogen nicht erforderlich.

Wie bereits erwähnt, führt der linke Schenkel A_1 des Quecksilberverschlusses Hg_1 zum Gasometer G und zum Quecksilberverschluss Hg_4, der zur Pumpe überleitet. Das Verbindungsstück zwischen G, Hg_4 und

A_1 bildet ein T-Stück, das von A_1 nach Hg_4 etwas Gefälle hat, um zu verhindern, dass Quecksilber in das Gasometer G dringt. Letzteres soll zunächst beschrieben werden. Der besseren Übersicht halber ist es in Fig. 2 gesondert gezeichnet.

Das Gasometer G befindet sich hinter dem Apparat. Das Ansatzrohr ist am Anfang in die Höhe gebogen, um das Eindringen von Hg in die Kundtsche Feder K zu vermeiden, in die das Glasrohr übergeht. An der Feder sitzt mittels des Kahlbaum-Schliffes S_2 das Gasometer G. Dasselbe besteht aus einem weiten aufrecht stehenden Glasrohr von einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 3 cm. In dieses wird ein mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefülltes

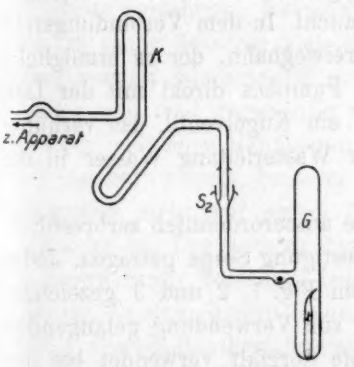


Fig. 2.

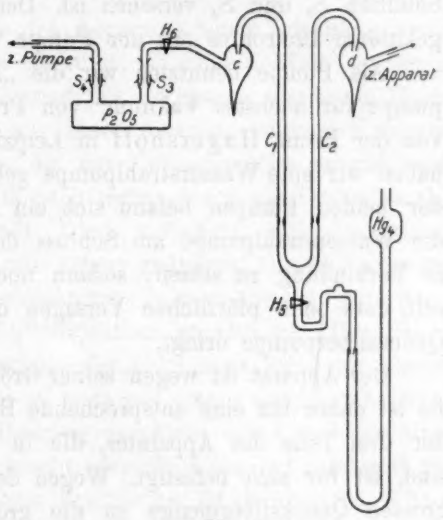


Fig. 3.

zugeschmolzenes Röhrchen nebst einer Stahlkugel eingeschmolzen. Auf das Zuschmelzen des weiteren Rohres muss wegen des auszuhaltenden Druckes viel Wert gelegt werden. — Um nicht bei jedem Versuche von neuem zuschmelzen zu müssen, ist es vielleicht angebracht, bei späterem Arbeiten mit dem Apparat an dem Gasometer oben einen Kahlbaum-Schliff anzubringen. — In dem Ansatzstück des Gasometers G an die Kundtsche Feder K ist eine Vertiefung geblasen, die als Ruheplatz für die Stahlkugel dient.

Mit dem Apparat in einer Ebene liegt der Quecksilberverschluss Hg_4, dessen Beschreibung nun folgen soll. Er ist gezeichnet in der Fig. 3. In seinem unteren Teile bis zum Hahn H_5 ist er genau konstruiert wie die Quecksilberverschlüsse Hg_1 und Hg_3 (vgl. Fig. 1). Die

beiden Rohre C_1 und C_2, die 54 cm lang sind, haben unten eine Zusammenschnürung, wodurch die Bewegung des Quecksilbers nach der Zertrümmerung des mit Flüssigkeit gefüllten Röhrchens sehr verlangsamt wird. Eine hinter den beiden Schenkeln angebrachte Papierskala gestattet eine rohe Ablesung des Dampfdrucks. Weiter befinden sich noch seitlich die Quecksilberfallen c und d. Diese laufen unten in eine Glasröhre aus, durch die etwa eingetretenes Hg leicht nach Abschneiden der Spitze entfernt werden kann. Von der Falle c geht es zum Hahn H, der eine schiefe Bohrung hat. Er vermittelt die Verbindung des Apparates mit der Pumpe. Zwischen beiden befindet sich noch ein Gefäss mit P_2O_5, das zur leichteren Abnahme mit den beiden Kahlbaum-Schliffen S_3 und S_4 versehen ist. Der Schliff S_4 ist mittels eines eingekitteten Bleirohres mit der Pumpe verbunden.

Als Pumpe benutzten wir die „Automatische Rapid-Quecksilberpumpe für höchstes Vakuum" von Prof. Dr. A. Beutell, Breslau, die von der Firma Hugershoff in Leipzig geliefert wird. Als Vorpumpe haben wir eine Wasserstrahlpumpe gebraucht. In dem Verbindungsrohr der beiden Pumpen befand sich ein Dreiweghahn, der es ermöglicht, die Wasserstrahlpumpe am Schluss des Pumpens direkt mit der Luft in Verbindung zu setzen, sodann noch ein Kugelventil, das verhüten soll, dass beim plötzlichen Versagen der Wasserleitung Wasser in die Quecksilberpumpe dringt.

Der Apparat ist wegen seiner Grösse ausserordentlich zerbrechlich. Es ist daher für eine entsprechende Befestigung Sorge getragen. Jeder der drei Teile des Apparates, die in den Fig. 1, 2 und 3 gezeichnet sind, ist für sich befestigt. Wegen der zur Verwendung gelangenden grossen Quecksilbermenge ist die grösste Sorgfalt verwendet bei der Aufmontierung des in Fig. 1 dargestellten Hauptteiles des Apparates.

Dieser ist auf ein sehr stabiles Brett montiert, das seinerseits auf einem schweren eichenen Tisch festgeklemmt war. Die Röhren R_1, R_2, R_3 sind mit dem sie umgebenden weiteren Rohr, das in Fig. 1 nicht gezeichnet ist, in das Brett eingelassen und ruhen auf einem Stück Bandeisen. Die anderen Röhren sind vorsichtig durch Rohrschellen mit Filzunterlage an dem Brett befestigt. In den Füssen des Brettes befinden sich Öffnungen, um bei einer eventuellen Reinigung die Hähne der Quecksilberverschlüsse leicht losnehmen zu können. Die Quecksilbergefässe der Verschlüsse ruhen in stählernen Ringen, die in entsprechende Muffeln gesteckt an Stative befestigt sind. Das Adsorptionsgefäss A ragt über das Brett hinaus und ist durch ein Stativ gestützt.

Der in Fig. 2 gezeichnete Teil des Apparates ruht mit seinem Ansatzrohr auf einem Holzgestell, das oben ein gepolstertes Brettchen trägt. Das Gasometer *G* steht auf einem Tischchen mit Filzbedeckung und wird oben gehalten durch eine Stativklemme.

Der Teil des Apparates, den Fig. 3 zur Darstellung bringt, ist auf einem besonderen Brett durch Rohrschellen mit Filzunterlage befestigt. Das Quecksilberreservoir wird von einer Muffel mit einem Ringe getragen.

Alle Spannungen sind durch Erwärmen der einzelnen Röhren beseitigt. Tatsächlich ist der Apparat nur ein einziges Mal innerhalb eines halben Jahres an einer Stelle gebrochen. Er konnte aber leicht repariert werden.

Die ganze Befestigungsweise des Apparates haben wir unterlassen zu zeichnen, damit die Figuren nicht an Übersichtlichkeit verlieren.

Zur Erhitzung der Kohle während der Entgasung wurde ein Heizmantel benutzt. Dieser besteht aus einer inneren, unten mit einem Drahtnetz versehenen Blechhülse, die das Versuchsgefäss umgibt, und wird in einen äusseren gleichfalls nach unten durch ein Drahtnetz abgeschlossenen Blechmantel gestellt. Oben verjüngen sich die beiden Gefässe und sind gegenseitig durch Asbest gedichtet. Die Gefässdeckel sind zur bequemen Handhabung abnehmbar. In dem äusseren sind noch vier Löcher zwecks besserer Luftzirkulation angebracht. Das ganze Heizgefäss steht auf einem Dreifuss, der oben etwa 8 cm mit Asbest umkleidet ist. Der äussere Mantel ist noch mit einem umgelegten Draht an einem Stativ befestigt. Die Heizung geschieht durch mehrere Gasbrenner. In dem innern Mantel taucht gleichfalls ein mit Stickstoff gefülltes Quecksilberthermometer von der Firma Dr. Siebert & Kühn in Kassel, das Temperaturen bis zu 500 Grad abzulesen gestattet. Ein zwischen dem Heizgefäss und dem anderen Teil des Apparates gestelltes Asbeststück schützt den letzteren gegen starke Erwärmung.

Für eine ziemliche Konstanz der Kohletemperatur während des Versuches sorgt ein von unten über das Adsorptionsgefäss geschobener mit Wasser gefüllter Glaszylinder, in welchem durch Rühren eine gleichmässige Temperatur von 14·2 Grad erreicht wurde. Die grössten Schwankungen betrugen gegen 1 Grad.

Der Apparat befand sich in einem Kellerzimmer des Instituts, dessen Temperatur recht konstant gehalten werden konnte. Zudem wurden die meisten Ablesungen in der Nacht gemacht, wo, wie die Erfahrung zeigte, die Temperaturen viel konstanter waren als am Tage.

III. Die angewandten Flüssigkeiten.

Untersucht sind die folgenden Flüssigkeiten: Benzol, Hexan aus Propyljodid, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol und destilliertes Wasser. Sie sind sämtlich sorgsam entwässert worden. Alle Präparate mit Ausnahme von Hexan und Äthylalkohol, die von Kahlbaum stammten, waren von Merck als purissima bezogen.

IV. Die Kohle.

Die ersten Versuche machten wir mit sorgfältig gereinigter Blutkohle von Kahlbaum. Die Kohle war längere Zeit mit Salpetersäure und Salzsäure digeriert, darauf Wochen lang ausgewaschen mit frisch destilliertem Wasser, bis Silbernitrat keinen Niederschlag mehr gab. Alsdann wurde sie stark erhitzt. Die Versuche mit dieser feinen Kohle misslangen, da beim Auspumpen die von der Kohle adsorbierte Luft so heftig entwich, dass sie die Kohle mit fortriss und so den ganzen Apparat verunreinigte. Wir sind daher zur Knochenkohle von Kahlbaum übergegangen, aus der einzelne grössere Stücke ausgesiebt wurden, die im Durchschnitt ungefähr die Grösse eines halben Schrotkorns hatten. Da wir nur indifferente Flüssigkeiten benutzten, so konnte von einer Reinigung abgesehen werden.

Durch eine Reihe von Vorversuchen stellten wir die Menge fest, welche für die Versuche am geeignetsten war. Wegen der enormen Adsorbierbarkeit musste sie sehr klein gewählt werden. Sie betrug 0·13 g. Die Kohle wurde in das Versuchsgefäss A gebracht, und dieses durch den Schliff S_1 mit dem Apparat und der Pumpe verbunden. Unter gleichzeitiger Erhitzung wurde zunächst mit der Wasserstrahlpumpe und dann mit der Quecksilberpumpe stundenlang evakuiert, bis bei einer Temperatur von ungefähr 400 Grad ein eingeschaltetes Geisslerrohr in seiner ganzen Ausdehnung grün fluoreszierte. Nachdem die Kohle einmal gebraucht worden war, wurde sie, um einer späteren Verunreinigung durch die etwa bei der Erhitzung der adsorbierten Gase erfolgende Zersetzung derselben vorzubeugen, nach dem Versuch zunächst längere Zeit ohne starke Erhitzung entgast.

Um das von der Kohle eingenommene Volumen zu bestimmen, wurde das spezifische Gewicht mit Hilfe des Pyknometers ermittelt. Zu dem Zwecke blieb die Kohle mehrere Tage mit Wasser in Berührung, um die adsorbierten Gase möglichst zu vertreiben. Es ergab sich als spezifisches Gewicht 1·47.

V. Herstellung der mit Flüssigkeit gefüllten Röhrchen.

Für die Herstellung der mit Flüssigkeit zu füllenden Röhrchen verwandten wir sehr dünnwandige Glasrohre von einem Durchmesser von 1·5 cm und einer Länge von 70 cm, welche unten zugeschmolzen waren. Nach gründlicher Reinigung brachten wir bei den Alkoholen Calciumoxyd und bei den übrigen Flüssigkeiten geglühtes Kupfersulfat hinein, um jede Spur sich in den Flüssigkeiten befindlichen Wassers zu entfernen. Etwa 8 cm vom Ende weg wurden die Rohre sehr fein und dünn bis auf eine Weite von 1—2 mm ausgezogen. Darauf verengten wir sie auch oben, um sie an den Schlauch einer Wasserstrahlpumpe befestigen zu können. Nach dem Füllen mit der betreffenden Flüssigkeit wurde das Rohr ausgepumpt. Um sicher zu gehen, dass der freie Raum des Rohres nur mit dem Dampf der angewandten Flüssigkeit gefüllt sei, hielten wir das Rohrende während des Pumpens mehrere Male in heisses Wasser. Hierbei konnte es vorkommen, dass durch das stürmische Sieden der Flüssigkeit die dadurch mit hoch gerissenen Teilchen der wasseranziehenden Substanzen die Verengung des Rohres verstopften. Dies Übel liess sich beseitigen, indem man das untere Ende des Rohres in Eiswasser tauchte oder indem man für einen Augenblick das Rohr von der Wasserstrahlpumpe vorsichtig entfernte. War längere Zeit ausgekocht, so wurde das Rohr an der verengten Stelle während des Pumpens abgeschmolzen. Der obere Teil der Spitze wurde umgebogen, damit sie leicht zertrümmert werden konnte.

VI. Gang der Versuche.

Zunächst wurde das mit Flüssigkeit gefüllte Röhrchen mit einer Stahlkugel in das Gasometer G (vgl. Fig. 2) gebracht, das oben zugeschmolzen und dann an den Apparat mittels des Schliffes S_2 befestigt wurde. Bevor die Adsorptionsversuche gemacht werden konnten, musste der ganze Apparat evakuiert werden. Zu dem Zwecke wurden alle Quecksilberverschlüsse möglichst tief gestellt, nachdem zuvor das Hg in dem vierteiligen Rohre R_3 der Bürette B auf eine bestimmte Marke eingestellt und durch den Hahn H_3 abgesperrt war. Nun wurde die Wasserstrahlpumpe in Betrieb gesetzt, der Dreiweghahn, der zur Wasserstrahlpumpe führte, entsprechend gedreht, und durch Drehen der Hähne an der Quecksilberpumpe sowie des Hahnes H_6 (vgl. Fig. 3) der Apparat mit der Pumpe in Verbindung gesetzt. Die Hähne an den Quecksilberverschlüssen sind während des Pumpens natürlich geschlossen. Sie werden erst geöffnet, nachdem bereits ziemlich weit gepumpt ist. War

dieser Zeitpunkt gekommen, so klemmte ich die Schläuche zu den Quecksilberreservoiren und liess das *Hg* langsam bis kurz vor der Gabelung der Verschlüsse steigen, um alsdann die Hähne zu schliessen. Hierdurch erzielte ich, dass keine Luftblasen in dem *Hg* eingeschlossen wurden, sowie auch dass sich in den kuppelartigen Erweiterungen der Sförmigen Stücke an den Quecksilberverschlüssen nur wenig Luft befand. Nachdem die Wasserstrahlpumpe genügend vorgepumpt hatte, wurde die Quecksilberpumpe in Tätigkeit gesetzt. Zugleich wurde das Adsorptionsgefäss *A* auf ca. 400° erhitzt. Nach etwa anderthalbstündigem Pumpen — oft wurde mehrere Stunden gepumpt — zeigte das eingeschaltete Geisslerrohr in seiner ganzen Ausdehnung das grüne Fluoreszenzlicht, was ungefähr einem Druck von 0·04 mm entsprechen mag. Dieses Geisslerrohr setzte ich wegen der Explosionsgefahr der leicht entzündlichen Gase erst bei ziemlich hohem Vakuum, das ich an dem der Quecksilberpumpe beigegebenen Manometer ablesen konnte, in Betrieb. Eine hohe Zimmertemperatur ist sehr vom Vorteil beim Auspumpen, da sich dann die den Glaswänden anhaftenden Gase leichter loslösen. Auch ist aus diesem Grunde zu empfehlen, den ganzen Apparat in mehreren Etappen auszupumpen. War auf diese Weise das Vakuum auf den verlangten Punkt angekommen, so öffneten wir den Hahn H_4, liessen das *Hg* des Verschlusses Hg_3 in die Büretten B_1 und B_2 eine Strecke steigen und schlossen den Hahn H_4. Jetzt wurden die Gasbrenner unter dem Heizmantel abgestellt, und man liess alles sich langsam abkühlen. Der Quecksilberverschluss Hg_1 wurde in gleicher Weise betätigt wie der Verschluss Hg_3. Das *Hg* in den Röhren R_1 und R_2 der Bürette *B* hatten wir schon während des Pumpens steigen lassen. War nun auch der Quecksilberverschluss Hg_4 (vgl. Fig. 3) in Funktion getreten, so sperrten wir den Hahn H_6. Die Quecksilberpumpe wurde abgestellt, der Dreiweghahn mit der Luft in Verbindung gebracht, und die Wasserstrahlpumpe ausser Tätigkeit gesetzt. Alle Teile des Apparates sind jetzt nur durch Quecksilberverschlüsse gesperrt.

Nun wurde das Röhrchen mit der Flüssigkeit durch die mittels eines Elektromagneten gehobene Stahlkugel zertrümmert. Die Flüssigkeit spritzte heraus, und in den beiden Quecksilberverschlüssen Hg_1 und Hg_4 sanken die Quecksilbersäulen entsprechend dem Dampfdruck. Das Adsorptionsgefäss *A* stellten wir in einen mit Wasser gefüllten Glaszylinder, in welchem durch öfteres Rühren für eine gleichmässige Temperatur von 14·2° gesorgt wurde.

Jetzt konnte der eigentliche Versuch beginnen. Zunächst wurde die Zeit notiert, sowie auch die Temperatur des Wasserbades und des

Zimmers. Weiter wurde der Stand des Hg in den Röhren R_1 und R_2 der Bürette B als auch der Stand des Barometers im Institut nebst seiner Temperatur abgelesen. Dann wurde der Hahn H_1 geöffnet und durch Senken und Heben des Quecksilbergefässes am Verschluss Hg_1 ein bestimmtes Gasquantum in die Röhren R_2 und R_3 als auch in die Bürette B_1 eingeführt, dessen Menge nach Einstellung des Quecksilbers in der Röhre A_2 auf die Marke M aus dem Quecksilberstand in R_2, R_3 und B_1 berechnet werden konnte.

Hierauf wurde der Verschluss Hg_3 durch Öffnen des Hahnes H_4 und Senken des betreffenden Reservoires aufgehoben, bis das Hg gerade an der Gabelung stand. So konnte das Gas in das Adsorptionsgefäss A treten. Sehr schnell fand in den meisten Fällen die Adsorption des Gases statt, und die Quecksilberhöhen in R_1 und R_2 änderten sich. Von 10 zu 10 Minuten wurde die Zeit, die Temperatur des Wasserbades und des Zimmers sowie der Stand des Hg in den Röhren R_1 und R_2 notiert. Den Quecksilberstand in der Röhre A_2 stets wieder auf die Marke M zu bringen, unterliessen wir bei den ersten Adsorptionen eines jeden Versuches, einmal, weil er sich nur wenig geändert hatte, dann auch, um nicht die Flüssigkeitstropfen, die etwa vom Einleiten her sich noch zwischen dem Hg befinden konnten, durch Bewegung des letzteren in den Apparat zu bringen, da sonst naturgemäss die Berechnung falsch wird. War der Stand des Hg in R_1 und R_2 konstant, so notierten wir wiederum die Zeit, die Temperaturen des Zimmers und des Wasserbades, den Stand des Hg in R_1 und R_2 sowie auch das Barometer mit seiner Temperatur. Aus diesen Daten konnte das Volumen des Gases nach der Adsorption ermittelt werden.

Darauf konnte die zweite Adsorptionsbestimmung des betreffenden Versuches beginnen. Zu dem Zweck wurde der Hahn H_4 geöffnet; das Hg des Verschlusses Hg_3 stieg bis zu einer gewissen Höhe, worauf der Hahn H_4 wieder geschlossen wurde. Es wurde alsdann genau so verfahren wie bei der ersten Adsorption. Nur lasen wir bei der zweiten Adsorption wie auch bei allen folgenden auch den Stand des Hg in der Bürette B_2 ab, um das Gasvolumen zu kennen, welches sich in B_2, in dem Versuchsgefäss A und in dem Verbindungsrohr beider befand.

Es wurde das Gas so oft als möglich eingeleitet, um der Sättigung d. h. also dem Dampfdruck möglichst nahe zu kommen. Auch wurde bei dem jedesmaligen Gaseinleiten sorgfältig darauf gesehen, dass der Dampf nicht in Berührung mit dem Hahn H_1 kam.

Da die angewandte Kohlemenge klein ist, so könnte man den Einwand erheben, dass ein Teil der Adsorption von den Glaswänden

herrührt. Um dies zu prüfen, haben wir zwei Beobachtungsreihen mit Methylalkohol ohne Kohle durchgeführt. Mit Sicherheit haben wir keine Adsorption messen können.

Auch die übrigen Versuchsreihen führten wir zur Kontrolle sämtlich zweimal aus. Wasser wurde dreimal untersucht.

Die Geschwindigkeit der Adsorption war oft ausserordentlich gross. In manchen Fällen war unmittelbar nach dem Einleiten des Gases die Adsorption beendet. Wir haben aber stets noch 10—20 Minuten später die Ablesungen wiederholt, um sicher zu sein, dass das Ende der Aufnahme erreicht war.

VII. Die Berechnung.

Die Berechnung der Versuche war sehr mühsam. Sie basiert auf der Anwendung der Gasgesetze. Es erhebt sich die Frage, ob es statthaft ist, diese im vorliegenden Falle anzuwenden. Direkte Messungen über die Gültigkeit der Gasgesetze für Gase in der Nähe ihres Kondensationspunktes bei den niedrigen von uns gewählten Temperaturen liegen nicht vor. Aus den Untersuchungen von Herwig[1]) geht aber hervor, dass der Fehler bei der Anwendung der Gasgesetze im vorliegenden Fall verschwindend klein sein muss. Bezeichnet man nämlich mit p_1, v_1 Druck und Volumen in dem Zustand, wo die letzte Spur Flüssigkeit verdampft ist, und mit P, V die gleichen Grössen beim Eintritt des vollkommenen Gaszustandes, wo dieses Produkt konstant geworden ist, so gilt nach Herwig[2]) die Beziehung:

$$\frac{P.V}{p_1 . v_1} = 0{\cdot}0595\sqrt{273+t},$$

wo t sich auf p_1, v_1 bezieht. Dieser Ausdruck hat für $t = 9{\cdot}6$ den Wert 1. Das heisst, dass für sämtliche Dämpfe bei dieser Temperatur das Zwischenstadium aufhört, indem in demselben Augenblick, wo die Flüssigkeit in Dampf übergegangen ist, letzterer alsbald dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz folgt. Bei steigender Temperatur hat der Ausdruck zunehmende Werte. Das Zwischenstadium nimmt an Ausdehnung zu. Da sich unsere Versuche nur bis 16° C erstrecken, so ist daher der Fehler, den wir bei der Anwendung der Gasgesetze machen, verschwindend klein.

Das Schema der Rechnung teilen wir nicht mit, da es bei jedem Apparat verschieden sein wird. Wie aus dem Vorhergehenden hervor-

[1]) Pogg. Ann. **137**, 19 u. 592 (1869).
[2]) Pogg. Ann. **141**, 83 (1870).

geht, wurde zunächst das Volumen des in den Röhren R_2, R_3 und B_1 bei dem betreffenden Druck enthaltenen Dampfes ermittelt. Nach Aufhebung des Quecksilberverschlusses Hg_3 dehnte es sich aus. Diese Ausdehnung konnte aus den Dimensionen des Apparates berechnet werden. Zum Schluss wurde aus dem Stand des Quecksilbers, das wir ja durch Öffnen des Hahnes H_4 eine Strecke in die Büretten B_1 und B_2 steigen liessen, noch das Volumen des in der Bürette B_2, dem Versuchsgefäss A, sowie dem Verbindungsstück beider zurückbleibenden Gases bestimmt. Sämtliche Resultate wurden auf 0° und 760 mm umgerechnet.

VIII. Die Beobachtungen.

In den nachfolgenden Tabellen bedeuten c_1 den Druck am Schluss der jedesmaligen Adsorption in mm Hg, c_2 die adsorbierte Menge in ccm, bezogen auf 0° C und 760 mm, B die eine Konstante der Schmidtschen Formel:

$$\log c_1 - \log c_2 - B(S - c_2) = k;$$

unter ber. steht die nach der Formel:

$$c_1 = k\, c_2^{\alpha},$$

berechnete Menge. In den beigegebenen Figuren ist c_1 als Abszisse und c_2 als Ordinate aufgetragen.

Tabelle 1.

Benzol.

Beobachtungsreihe 1. $\alpha = 6{\cdot}66$. $k = 0{\cdot}000267$.				Beobachtungsreihe 2. $\alpha = 5{\cdot}0$. $k = 0{\cdot}00476$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
1·3	3·25	3·58	— 0·408	1·3	2·86	3·07	— 0·356
4·1	4·18	4·25		6·9	4·36	4·28	
10·0	5·26	4·86	— 0·401	12·5	4·77	4·83	— 0·331
14·4	5·29	5·13		18·5	5·34	5·22	
19·9	5·58	5·39	— 0·678	26·0	5·67	5·63	— 0·275
25·2	5·79	5·59		34·8	6·05	5·92	
				43·8	6·31	6·20	— 0·329
				50·0	6·41	6·37	
				53·5	6·48	6·46	— 0·315

Dampfdruck des Benzols bei 15° C = 55 mm; Kurve vgl. Fig. 4.

Tabelle 2.

Hexan.

Beobachtungsreihe 1. $\alpha = 5{\cdot}85$. $k = 0{\cdot}027$.				Beobachtungsreihe 2. $\alpha = 6{\cdot}14$. $k = 0{\cdot}0313$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
3·8	2·54	2·33	— 1·150	3·9	2·28	2·20	— 0·933
11·5	2·74	2·81		12·5	2·68	2·65	
19·0	3·07	3·07	— 0·655	23·0	2·88	2·93	— 0·939
27·2	3·31	3·26		31·6	3·03	3·09	
35·7	3·37	3·41	— 0·644	41·5	3·22	3·22	— 0·691
45·5	3·37	3·56		50·7	3·24	3·33	
55·3	3·60	3·68	— 0·795	62·1	3·40	3·44	— 0·434
69·4	3·80	3·82		73·5	3·68	3·54	
81·4	3·83	3·93	— 0·369				
88·0	4·18	3·98					
93·2	4·34	4·03	— 0·208				

Dampfdruck des Hexans bei 15° C = 97·4 mm.

Tabelle 3.

Schwefelkohlenstoff.

Beobachtungsreihe 1. $\alpha = 4$. $k = 0{\cdot}0285$.				Beobachtungsreihe 2. $\alpha = 3{\cdot}71$. $k = 0{\cdot}0452$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
3·7	3·31	3·38	— 0·273	2·6	3·01	2·98	— 0·242
9·9	4·27	4·32		11·8	4·57	4·48	
19·1	5·19	5·09	— 0·239	23·9	5·38	5·42	— 0·190
34·0	5·91	5·88		38·2	6·16	6·14	
46·9	6·37	6·37	— 0·238	54·3	6·72	6·76	— 0·152
61·7	6·83	6·82		70·3	7·24	7·25	
77·3	7·27	7·22	— 0·196	91·2	7·72	7·78	— 0·155
				107·5	8·27	8·13	
				132·8	8·85	8·61	— 0·149
				151·4	8·96	8·91	
				173·1	9·19	9·24	— 0·151
				197·4	9·45	9·58	
				215·8	9·50	9·81	— 0·160

Dampfdruck des Schwefelkohlenstoffs bei 15° C = 230 mm.

Tabelle 4.

Chloroform.

Beobachtungsreihe 1. $\alpha = 4{\cdot}82$. $k = 0{\cdot}00472$.				Beobachtungsreihe 2. $\alpha = 4{\cdot}08$. $k = 0{\cdot}0191$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
3·0	3·77	3·82	— 0·332	2·1	3·37	3·16	— 0·356
8·7	4·89	4·76		6·5	4·32	4·18	
14·0	5·31	5·25	— 0·378	13·8	5·05	5·02	— 0·268
20·6	5·74	5·69		22·8	5·60	5·68	
31·8	6·12	6·23	— 0·274	32·9	6·13	6·21	— 0·218
49·3	6·88	6·53		42·5	6·28	6·61	
73·0	7·81	7·40	— 0·201	50·5	6·89	6·90	— 0·192
				60·2	7·26	7·20	
				72·1	7·53	7·53	— 0·197
				82·0	7·65	7·77	
				92·5	8·01	8·00	— 0·134

Dampfdruck des Chloroforms bei 15° C = 128 mm.

Tabelle 5.

Aceton.

Beobachtungsreihe 1. $\alpha = 3{\cdot}25$. $k = 0{\cdot}34$.				Beobachtungsreihe 2. $\alpha = 4{\cdot}56$. $k = 0{\cdot}032\,05$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
2·5	2·47	1·84	— 0·517	2·3	2·96	2·55	— 0·602
8·3	2·86	2·67		11·9	3·60	3·67	
14·2	3·30	3·15	— 0·284	18·7	3·97	3·85	— 0·355
21·1	3·52	3·56		26·6	4·29	4·38	
29·1	3·56	3·93	— 0·250	34·4	4·44	4·64	— 0·373
35·6	3·94	4·18		43·4	4·74	4·88	
45·9	4·07	4·52	— 0·201	53·5	5·03	5·11	— 0·282
57·9	4·59	4·86		62·0	5·08	5·28	
68·8	5·18	5·12	— 0·138	73·7	5·48	5·48	— 0·241
80·1	5·44	5·37		86·9	5·67	5·68	
93·1	5·69	5·62	— 0·165	101·1	5·92	5·88	— 0·230
107·7	6·02	5·88		115·7	6·11	6·05	
123·0	6·07	6·13	— 0·101				
137·6	6·67	6·34					

Dampfdruck des Acetons bei 15° C = 140·8 mm.

Tabelle 6.

Äthylalkohol.

Beobachtungsreihe 1. $\alpha = 2{\cdot}55$. $k = 0{\cdot}0340$.				Beobachtungsreihe 2. $\alpha = 3{\cdot}3$. $k = 0{\cdot}009$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
0·3	2·47	2·35	— 0·129	0·7	3·15	3·74	— 0·123
1·8	5·15	4·74		2·3	5·74	5·37	
4·9	7·19	7·02	— 0·099	4·6	6·87	6·62	— 0·139
8·8	8·61	8·84		8·7	8·00	8·03	
13·6	10·01	10·48	— 0·074	13·6	9·24	9·19	— 0·126
18·6	11·26	11·85		16·9	10·08	9·82	
22·4	12·38	12·74	— 0·056	19·7	10·63	10·29	— 0·095
24·8	13·17	13·28		23·3	10·95	10·82	
26·1	13·55	13·53	— 0·038	25·5	11·12	11·13	— 0·102
28·4	14·30	13·99		28·3	11·66	11·48	
				30·4	11·67	11·73	— 0·110
				30·9	11·83	11·79	
				32·0	12·16	11·91	— 0·100
				32·5	12·28	11·97	

Dampfdruck des Äthylalkohols bei 15° C = 32·6 mm.

Tabelle 7.

Methylalkohol.

Beobachtungsreihe 1. $\alpha = 2{\cdot}15$. $k = 0{\cdot}114$.				Beobachtungsreihe 2. $\alpha = 2{\cdot}28$. $k = 0{\cdot}0906$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
0·7	2·94	2·32	— 0·109	1·3	4·19	3·22	— 0·101
4·2	5·79	5·35		5·1	6·36	5·86	
8·3	7·22	7·35	— 0·065	10·6	7·75	8·07	— 0·066
13·4	8·58	9·18		15·8	9·13	9·62	
18·0	10·07	10·53	— 0·048	20·8	10·32	10·85	— 0·045
23·4	11·34	11·90		26·7	11·97	12·11	
29·3	12·11	13·22	— 0·033	32·0	12·79	13·11	— 0·041
37·0	14·25	14·72		37·6	13·62	14·07	
43·9	15·40	15·94	— 0·031	43·3	14·81	14·97	— 0·035
51·1	17·10	17·11		50·7	15·95	16·04	
58·7	18·26	18·25	— 0·028	56·1	16·41	16·77	— 0·038
63·0	18·84	18·86		60·6	17·21	17·35	
66·8	19·24	19·38	— 0·022	65·9	17·81	18·00	— 0·034
				67·6	18·00	18·20	
				67·7	18·44	18·21	— 0·026

Dampfdruck des Methylalkohols bei 15° C = 74 mm.

Tabelle 8.

Wasser.

Beobachtungsreihe 1. $a = 1{\cdot}74$. $k = 0{\cdot}178$.				Beobachtungsreihe 2. $a = 1{\cdot}91$. $k = 0{\cdot}0904$.			
c_1	c_2	ber.	B	c_1	c_2	ber.	B
0·9	2·28	2·53	— 0·059	0·2	1·42	1·52	— 0·117
2·4	4·34	4·46		1·1	3·28	3·70	
3·5	5·63	5·54	— 0·041	1·7	4·06	4·64	— 0·497
4·5	6·59	6·40		2·8	5·65	6·03	
5·1	7·27	6·88	— 0·032	3·8	6·61	7·08	— 0·333
5·1	8·03	7·62		4·2	7·62	7·47	
				4·8	8·29	8·01	— 0·682
				6·5	8·45	9·38	
				7·0	8·45	9·75	— 0·864

Dampfdruck des Wassers bei 15° C = 12·79 mm.

In der nachfolgenden Fig. 4, welche die Beobachtungen mit Benzol darstellt, sind die Daten der Beobachtungsreihe 1 durch Punkte, die der Beobachtungsreihe 2 durch Kreuzchen bezeichnet.

Die einzelnen Beobachtungsreihen mit demselben Stoff stimmen in den meisten Fällen gut miteinander.

Die Versuche sind in einzelnen Fällen bis sehr nahe an den Dampfdruck herangeführt worden. Die Kurven verlaufen regelmässig. Man kann daher schliessen, dass die Adsorption eines Dampfes bis zum Dampfdruck kontinuierlich verläuft. Bei stärkerem Druck tritt dann Kondensation ein, und es schlagen sich beliebige Mengen Flüssigkeit auf das Adsorbens nieder. Von diesem Punkte wird die Kurve daher verlaufen, wie es in Fig. 4 durch Strichelung dargestellt ist.

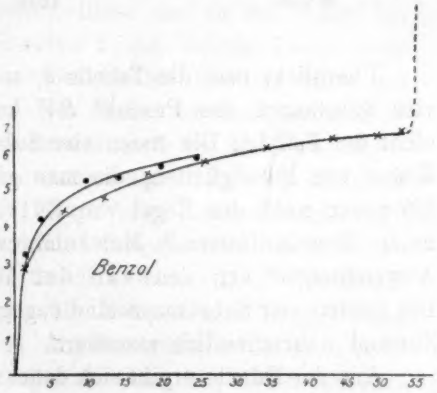


Fig. 4.

IX. Ergebnisse.

Man ersieht aus den Figuren, dass die Kurven ähnlich der Kurve verlaufen, die G. C. Schmidt über die Adsorption von wässeriger Essigsäure an Tierkohle[1]) aufgezeichnet hat. Das Maximum der Ad-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 698 (1910).

sorption ist bei unseren Versuchen zwar niemals ganz erreicht, aber sie kommen ihm so nahe, dass sich sein numerischer Wert sehr angenähert angeben lässt.

Es erhebt sich zunächst die Frage, ob die Sättigung in irgendeiner Beziehung zu anderen physikalischen Eigenschaften steht. Dies ist in der Tat der Fall, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in der S die Sättigung und V das Molekularvolumen bei der Temperatur von 15 Grad bedeutet.

Tabelle 9.

Substanz	S	V	SV
Benzol	6·5	88·49	575·2
Hexan	4·4	130·86	575·3
Schwefelkohlenstoff	9·6	60·05	576·4
Chloroform	8·1	79·64	645·1
Aceton	6·6	72·83	480·7
Äthylalkohol	14·0	58·02	812·3
Methylalkohol	19·4	40·04	776·7
Wasser	13·0	18·04	234·5

Überblickt man die Tabelle 9, so erkennt man, dass bei den ersten vier Substanzen das Produkt SV konstant ist, was bei den letzteren nicht der Fall ist. Die ersten vier Substanzen sind Repräsentanten einer Klasse von Flüssigkeiten, die man gewöhnlich als normale bezeichnet. Sie geben nach der Regel von Eötvös normale, d. h. mit den berechneten übereinstimmende Molekulargewichte. Auch sind bei diesen die Abweichungen von den van der Waalsschen Gesetzen nicht gross. Die letzten vier Substanzen sind dagegen anormale. Sie sind im flüssigen Zustand wahrscheinlich associiert.

Aus der Tabelle ergibt sich daher: Bei normalen Flüssigkeiten ist die Sättigung umgekehrt proportional dem Molekularvolumen im flüssigen Zustand. Diese Gesetzmässigkeit lässt sich leicht deuten. Ist nämlich das Molekularvolumen gross, so werden wenige Moleküle ausreichen, um die ganze Oberfläche des adsorbierenden Körpers zu bedecken.

Bei den anormalen Flüssigkeiten ist dagegen das Produkt SV teils grösser, teils kleiner als bei den normalen.

Ob diese Gesetzmässigkeit strenge gilt, kann aus den vorliegenden Messungen nicht entnommen werden, da sie nicht zahlreich genug sind. Dazu kommt, dass V eine Funktion der Temperatur ist; ob das Gleiche für S gilt, wissen wir nicht. Offenbar kann aber das Produkt SV nur

dann bei allen Temperaturen konstant sein, wenn sich S umgekehrt V ändert.

Es fragt sich nun, ob die Schmidtsche Formel die Versuche darzustellen vermag. Um sie zu prüfen, schreiben wir sie:

$$\log\frac{a-x}{v} - \log x - B(S-x) = k,$$

oder da $\frac{a-x}{v}$ gleich c_1 und x gleich c_2 ist und BS sich mit k zu einer neuen Konstanten vereinigen lässt:

$$\log c_1 - \log c_2 - Bc_2 = K,$$

wo unter c_2 die adsorbierte Menge verstanden ist. Es muss sich somit $\log c_1 - \log c_2$ als Funktion von c_2 durch eine Gerade darstellen lassen. Dies trifft zu bei Benzol; bei Schwefelkohlenstoff weicht die Kurve etwas von der Geraden ab. Noch ausgeprägter ist dies beim Methylalkohol und den übrigen Substanzen der Fall.

Das Gleiche ergibt sich auch aus den B-Werten, die in den vorhergehenden Tabellen verzeichnet stehen. Diese sind in der Weise berechnet, dass z. B. in Beobachtungsreihe 1 der Tabelle 1 die erste Reihe mit der vierten, die zweite mit der fünften und die dritte mit der sechsten vereinigt sind; in ähnlicher Weise ist bei den anderen Beobachtungsreihen verfahren. Beim Benzol sind die B-Werte, abgesehen von dem letzten Wert der Beobachtungsreihe 1 ziemlich konstant. Ausgeprägt ist das Abweichen der B-Werte beim Schwefelkohlenstoff, Hexan und noch stärker beim Chloroform und Aceton. Beim Äthylalkohol und besonders beim Methylalkohol nehmen die B-Werte am stärksten mit steigender Konzentration ab. Beim Wasser liegen nicht genug Beobachtungen vor, um sichere Angaben machen zu können.

Es muss hieraus der Schluss gezogen werden, dass die Schmidtsche Formel die Versuche nicht wiedergibt. Sie kann daher als der wahre Ausdruck der Adsorptionsisothermen nicht angesehen werden.

Häufig wird zur Darstellung der Adsorption die bekannte Interpolationsformel:

$$c_1 = k c_2^{\alpha},$$

wo k und α zwei aus den Beobachtungen zu berechnende Konstanten bedeuten, benutzt. Sie gibt, wie aus dem Vergleich der „berechneten“ mit den „beobachteten“ Werten hervorgeht (vgl. die Tabellen) die Versuche bis zur Sättigung grösstenteils gut wieder. Es ist dies nicht verwunderlich, da die einzelnen Beobachtungsreihen nicht sehr um-

fangreich sind. Man kann sie noch umformen, indem man für den Dampfdruck π und die Sättigung S schreibt:

$$c_1 = \pi\left(\frac{c_2}{S}\right)^{\alpha}.$$

Da sich π und S direkt aus den Beobachtungen ergeben, so enthält die Formel jetzt nur eine willkürliche Konstante. Gewonnen ist aber hiermit nichts; da die Konstante α willkürlich ist, so ist und bleibt die Formel eine Interpolationsformel.

Es lassen sich noch eine grosse Reihe von anderen Formeln für die Adsorption aufstellen. Überblickt man die Kurve in Fig. 4, so erkennt man deutlich, dass sie analog verläuft, wie z. B. die Kurve, welche die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfdruck darstellt. Diese Analogie lässt sich auch theoretisch deuten. Es müssen somit auch alle Formeln, welche für den Dampfdruck vorgeschlagen sind, für die Adsorption gelten. In der Tat ist die obige Formel identisch mit der von Zeuner für den Dampfdruck aufgestellten. Da es aber bisher trotz der vielen Bemühungen nicht gelungen ist, das Gesetz des Dampfdrucks zu finden, so führt uns dieser Gedanke auch vorläufig nicht weiter.

In einer folgenden Arbeit beabsichtigen wir die Adsorption einer grossen Anzahl von Dämpfen zu untersuchen.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es ist die Adsorption der Dämpfe von Benzol, Hexan, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser an Kohle untersucht.

2. Die Sättigung ist bei normalen Flüssigkeiten angenähert umgekehrt proportional dem Molekularvolumen im flüssigen Zustand. Bei associierten Flüssigkeiten ist das Produkt aus Sättigung und Molekularvolumen teils grösser teils kleiner als bei den normalen.

3. Die Exponentialformel:

$$c_1 = k\, c_2{}^{\alpha} \quad \text{oder} \quad \pi\left(\frac{c_2}{S}\right)^{\alpha},$$

wo c_1 die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck, c_2 die adsorbierte Menge, k und α zwei aus den Beobachtungen zu berechnende Konstanten, π die Dampftension und S die Sättigung bedeuten, gibt die Versuche grösstenteils bis zur Sättigung gut wieder.

4. Die G. C. Schmidtsche Formel:

$$\frac{(a-x)}{v} S = K e^{\frac{A(S-x)}{S}} . x,$$

wo $\frac{a-x}{v}$ die Konzentration oder den dieser proportionalen Druck, S die Sättigung, x die adsorbierte Menge, K und A zwei Konstanten bedeuten, gibt die Versuche bei Benzol wieder, versagt aber bei allen anderen Substanzen. Sie darf daher als Adsorptionsisotherme nicht mehr benutzt werden.

Münster i. Westf., Physikalisches Institut.

Über eine mathematische Beziehung zwischen Verflüssigungstemperaturen und Absorptionskoeffizienten der Gase.

Von

A. Imhof.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 8. 11. 15.)

Es ist bekannt, dass ein Gas im allgemeinen um so löslicher ist, je leichter es sich verflüssigen lässt. Wenn man annimmt, ein in einer Flüssigkeit gelöstes Gas sei in einem ähnlichen Zustande, als wäre es selbst flüssig, so muss man auch folgern, dass die Löslichkeit nicht unabhängig von der Verflüssigungstemperatur sein kann.

Ich versuchte, speziell für Wasser als Lösungsmittel, die Verflüssigungstemperaturen als Funktion der Absorptionskoeffizienten darzustellen. Ordnet man alle Gase nach aufeinander folgenden Siedetemperaturen in eine Reihe und fügt stets den Absorptionskoeffizienten bei 0° und 760 mm Druck bei (Tabelle 1), so sieht man wohl die anfangs erwähnte Regel sofort ein. Eine graphische Darstellung weist aber, wenn z. B. die Temperaturen auf der Abszisse, die Absorptionskoeffizienten auf der Ordinate abgetragen werden, für die entstehende Kurve starke Unregelmässigkeiten, lange Spitzen nach unten und besonders nach oben auf, die Kurve scheint ohne Gesetz zu verlaufen. Ein ganz anderes Bild erhält man aber, wenn man alle Gase, welche durch das Wasser zersetzt werden, alle, welche überhaupt dem Henryschen Gesetz nicht Folge leisten, ausscheidet. Bis etwa $-60°$ ist noch keine regelmässige Kurve vorhanden, dann aber wird durch Verbindung der aufeinander folgenden Punkte eine Kurve erhalten, die anfangs steil absteigt, dann weniger steil und die schliesslich der Abszisse entlang langsam ausläuft. Einige Gase lassen sich auch jetzt noch nicht einordnen, ich komme am Schluss darauf zurück.

Die in der Literatur angegebenen Zahlen zeigen für dieselben Gase leider oft Unterschiede; die einen Werte erweisen sich natürlich als brauchbarer als andere und wurden deshalb für richtig angenommen.

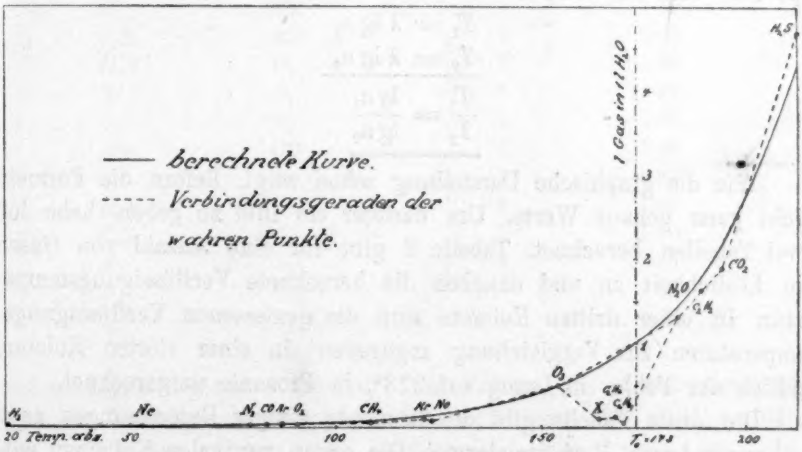
Tabelle 1.

Gas	He	H_2	Ne	N_2	CO	Ar	O_2
	—	20·5	—	79	—	—	—
Siedepunkt abs.	4·5	29·5	53	77	83	87	90·5
Liter Gas in	0·0134	0·019	—	0·026	0·039	0·04	0·0489
1 Liter H_2O	0·0150	0·0215	0·0114	0·0239	0·0354	0·053	0·0496

Gas	CH_4	Kr	NO	O_3	X	C_2H_4	C_3H_6
	108·3	—	—	—	—	—	170
Siedepunkt abs.	109	121·3	123	154	163·9	168	180
Liter Gas in	—	0·1249	—	0·5	—	0·256	0·0987
1 Liter H_2O	0·0556	0·1166	0·074	0·6	0·219	0·226	0·087

Gas	N_2O	C_2H_2	HCl	CO_2	H_2S	AsH_3	NH_3
	181	—	—	194	—	—	—
Siedepunkt abs.	183·2	189	189·3	195	212·6	233	239
Liter Gas in	—	1·73	—	1·87	4·37	—	—
1 Liter H_2O	1·305	1·89	560	1·797	4·686	5	1250

Gas	Cl_2	C_2N_2	SbH_3	SO_2	CH_3NH_2
	—	—	—	263	—
Siedepunkt abs.	239·4	252	255	265	266·3
Liter Gas in	—	—	—	—	—
1 Liter H_2O	4·61	4·5	5	79·79	1100



Untersucht man die Eigenschaften der Kurve, so stellt sich heraus, dass sie das Bild einer Exponentialfunktion ist:

$$a = e^{\frac{T}{\lambda}},$$

wenn T die Verflüssigungstemperatur absolut gemessen bedeutet, a der Absorptionskoeffizient und λ eine Konstante. Nach T aufgelöst, erhält man die Gleichung $T = \lambda$ Log. nat. a. Daraus folgt aber, dass die Verflüssigungstemperatur 0 ist, wenn die Löslichkeit 1 ist. Ist die Löslichkeit > 1, so ist die Temperatur positiv, ist die Löslichkeit < 1, so ist die Temperatur negativ. Es handelt sich darum, die Temperatur, die als Nullpunkt angenommen werden muss, zu bestimmen. Aus einigen berechneten Kurven wurde diejenige herausgesucht, welche am ehesten möglichst vielen Gasen gerecht wird. Der Punkt mit der Ordinate 1 gibt den Nullpunkt der Temperatur an. Es ist wohl ein eigenartiger Zufall, dass dieser Punkt T_0 gerade bei $-100°$ liegt. Auch die Konstante λ wurde graphisch ermittelt, sie beträgt 27·4, oder bei Zugrundelegung der künstlichen Logarithmen 63·1. Wir erhalten also das Gesetz:

$$a = e^{\frac{T}{27{\cdot}4}},$$

oder:

$$T = 27{\cdot}4 \text{ Log. nat. } a,$$

wobei die Temperaturen $T > (-100°)$ als positiv, $T < (-100°)$ als negativ zu rechnen sind.

Von den Konstanten T_0 und λ kann Umgang genommen werden, wenn man statt ihrer von einem Gase die Verflüssigungstemperatur und den Absorptionskoeffizienten kennt, und von einem zweiten Gase das eine oder das andere:

$$\begin{aligned} T_1 &= \lambda \lg a_1 \\ T_2 &= \lambda \lg a_2 \end{aligned}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\lg a_1}{\lg a_2}$$

Wie die graphische Darstellung schon zeigt, liefern die Formeln nicht ganz genaue Werte. Um darüber ein Bild zu geben, habe ich zwei Tabellen berechnet. Tabelle 2 gibt für eine Anzahl von Gasen die Löslichkeit an und daneben die berechnete Verflüssigungstemperatur. In einer dritten Kolonne sind die gemessenen Verflüssigungstemperaturen zur Vergleichung angegeben, in einer vierten Kolonne endlich der Fehler in bezug auf 273°, in Prozente umgerechnet.

Die dritte Tabelle gibt die Resultate einiger Berechnungen nach der angegebenen Verhältnisformel. Die ersten vertikalen Kolonnen enthalten die beiden Gase, die zweite das Verhältnis ihrer Verflüssigungstemperaturen auf 1 reduziert, die dritte das Verhältnis ihrer Logarithmen in derselben Weise reduziert. Die Zahlen der zweiten und dritten Kolonne müssten einander für dieselben Gase gleich sein, wenn die

Tabelle 2.

Gas	a	T_0 ber.	T_0 n. Messung	Fehler %
Neon	0·0114	— 122·60	— 120·0	0·95
Stickstoff	0·026	— 100·01	— 94·0	2·20
Kohlenoxyd	0·039	— 88·91	— 90·0	0·40
Argon	0·04	— 90·01	— 86·0	1·47
Sauerstoff	0·049	— 82·66	— 82·5	0·06
Methan	0·0556	— 79·17	— 64·7	5·30
Krypton	0·0125	— 56·98	— 51·67	1·95
Stickoxyd	0·0738	— 71·42	— 50·0	7·85
Ozon	0·50	— 19·00	— 19·0	0·00
Stickoxydul	1·305	— 7·29	+ 8·0	0·29
Acetylen	1·73	— 15·02	+ 16·0	0·36
Kohlendioxyd	1·87	— 17·15	+ 21·0	1·41
Schwefelwasserstoff	4·686	— 42·34	+ 39·0	1·00
Helium	0·0134	— 118·19	+ 168·5	18·9
Wasserstoff	0·017	— 108·60	+ 152·5	16·1

Tabelle 3.

Gase		Fehler	
1	2	$\frac{T_1}{T_2}$	$\frac{\text{Log } a_1}{\text{Log } a_2}$
Ar	*Kr*	1	1·07
N_2	*Kr*	1	1·04
O_2	*Kr*	1	1·01
C_2H_2	*Kr*	1	0·99
H_2S	O_2	1	0·99
Ar	O_2	1	0·99
O_2	O_2	1	0·94
NO	*CO*	1	1·06
Ar	*Ne*	1	0·92
H_2S	CO_2	1	1·02
CH_4	O_2	1	1·10
Ar	N_2	1	1·03
N_2	CO_2	1	1·06
N_2	C_2H_2	1	1·03

Gesetzmässigkeit genau wäre und alle Zahlen aus genau richtigen Messungen hervorgegangen wären. Ganz unlösliche Gase gibt es nicht, wenn das Gesetz als allgemein gültig vorausgesetzt wird, denn bei -273^0 beträgt der Absorptionskoeffizient immer noch 0·0019 (bei 0^0 beträgt er 38·476).

Eine beträchtliche Zahl von Gasen erfüllt das angegebene Gesetz sehr unvollkommen (Wasserstoff, Helium), oder überhaupt gar nicht.

Zu diesen gehören, wenigstens nach dem von mir gesichteten Zahlenmaterial, alle Gase, deren Siedetemperatur oberhalb von etwa -60^0 liegt, ferner alle Gase, deren Siedetemperatur etwa zwischen -100^0 und -110^0 liegt. Es wäre wertvoll, wenn sich allgemein gültige Gründe für die Abweichungen anführen liessen. Ich konnte jedoch bisher erst feststellen, dass, wie schon anfangs erwähnt, sämtliche Gase, welche das Henrysche Gesetz nicht befolgen (die entweder in Lösung stark dissocidiert werden, wie die Halogen-Wasserstoffsäuren, Ammoniak und andere, oder die hydrolisiert werden, wie z. B. Kohlenoxysulfid und Silicomethan) auch das angegebene Gesetz nicht erfüllen. Für einige andere Gase konnte aber keine für alle gültige Ursache gefunden werden.

Für andere Lösungsmittel als Wasser wurden noch wenige ähnliche Betrachtungen angestellt. Nach der Regel von Just, die sagt, dass die Absorptionskoeffizienten für verschiedene Gase in verschiedenen Lösungsmitteln gewöhnlich dieselben Reihenfolgen bilden, ist aber zu vermuten, dass nicht nur in Wasser eine Gesetzmässigkeit, ähnlich der beschriebenen, bestehen wird. Freilich werden sich dann oftmals Gase, die in Wasser gelöst Abweichungen zeigen, gut einpassen lassen und umgekehrt.

Zusammenfassung.

Die Mehrzahl der Gase, welche dem Henryschen Gesetz folgen, erfüllen auch die Gesetzmässigkeit, dass ihre Verflüssigungstemperatur (Siedepunkt), die Temperatur -100^0 als Nullpunkt betrachtet, dem Logarithmus des Absorptionskoeffizienten bei 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck angenähert proportional ist, oder dass die Verflüssigungstemperaturen, absolut gemessen, dieselben Verhältnisse bilden wie die Logarithmen der denselben Gasen angehörenden Absorptionskoeffizienten, immer Wasser als Lösungsmittel vorausgesetzt. Bei Verwendung der Zahl e als Logarithmenbasis, lautet die Beziehung:

$$T_0 = 27{\cdot}4 \operatorname{Log}. a \quad \text{oder} \quad a = e^{\frac{T}{27{\cdot}4}}.$$

Zürich, den 5. November 1915.